N.L.Glinka

Problemas y ejercicios de química general

EDITORIAL MIR
MOSCÚ

N.L.Glinka

Problemas y ejercicios de química general

PRIMERA REIMPRESION

Traducido del ruso por
K. G. Steinberg

EDITORIAL LATINOAMERICANA
LIMA - PERU
1988

Título original en ruso:

Н. Л. ГЛИНКА

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
ЛЕНИНГРАД

© издательство «Химия». Ленинград. 1983
© traducción al español de la edición rusa actualizada, editorial Mir, 1986
© EDITORIAL LATINOAMERICANA, 1988.
Jr. Ica 441. Apartado 3106. Lima. 1
PERU

Indice

Prólogo a la edición española 8

1. Cálculos estequiométricos elementales 9

1. Equivalente químico. Ley de los equivalentes químicos 9
2. Leyes principales de los gases 13
3. Presión parcial de un gas 16
4. Mol. La ley de Avogadro. Volumen molar del gas 18
5. Determinación de las masas moleculares de las sustancias en estado gaseoso 23
6. Deducción de las fórmulas químicas. Cálculos realizados a base de las fórmulas químicas y ecuaciones 28

2. Clases principales de compuestos inorgánicos 32

3. Estructura del átomo. Radiactividad 41

1. Estructura electrónica de los átomos. Propiedades de los elementos en función de la estructura de sus átomos 41
2. Estructura de los núcleos atómicos. Radiactividad. Reacciones nucleares 49

4. Enlace químico 55

1. Tipos de enlace químico. Métodos de formación del enlace covalente 55
2. Polaridad de las moléculas. Estructura geométrica de las moléculas 65
3. Enlace iónico. Polarización de los iones 70
4. Puentes de hidrógeno. Acción intermolecular 73

5. Leyes principales del desarrollo de las reacciones químicas 76

1. Energética de las reacciones químicas. Cálculos químico-termodinámicos 76
2. Velocidad de la reacción química. Equilibrio químico 92

6. Disoluciones 110

1. Modos de expresar la cantidad de soluto en la disolución. Solubilidad 110

2. Efectos energéticos durante la formación de las disoluciones 120
3. Propiedades físico-químicas de las disoluciones diluidas de no electrólitos 122

7. Disoluciones de electrólitos 129

1. Electrólitos débiles. Constante de ionización y grado de disociación 129
2. Electrólitos fuertes. Actividad de los iones 138
3. Producto iónico del agua. Indice de hidrógeno pH 140
4. Producto de solubilidad 145
5. Reacciones de intercambio en las disoluciones de electrólitos. Hidrólisis de las sales 151

8. Reacciones de oxidación-reducción. Fundamentos de electroquímica 161

1. Número de valencia o de oxidación. Oxidación y reducción 161
2. Oxidantes y reductores 165
3. Ajuste de las ecuaciones de oxidación-reducción 170
4. Equivalentes químicos de los oxidantes y de los reductores 178
5. Fuentes químicas de energía eléctrica. Potenciales de electrodo 180
6. Dirección del desarrollo de las reacciones de oxidación-reducción 188
7. Electrólisis 192

9. Compuestos complejos 199

1. Determinación de la composición del ion complejo 199
2. Nomenclatura de los compuestos complejos 202
3. Equilibrios en las disoluciones de compuestos complejos 204
4. Propiedades magnéticas y ópticas de los compuestos complejos. Estructura espacial de los compuestos complejos 208

10. Propiedades generales de los metales. Aleaciones 216

11. Sistema periódico de los elementos. Propiedades de los elementos y de sus compuestos 223

1. Leyes generales 223
2. Hidrógeno 227
3. Halógenos 230
4. Elementos del subgrupo del oxígeno 232
5. Elementos del subgrupo del nitrógeno 236
6. Carbono y silicio 243
7. Metales del primer grupo del sistema periódico 245
8. Metales del segundo grupo del sistema periódico. Dureza del agua 249
9. Elementos del tercer grupo del sistema periódico 252
10. Metales de los grupos cuarto, quinto, sexto y séptimo del sistema periódico 254
11. Gases nobles. Metales del octavo grupo 258

Apéndice

Tabla 1. Algunas unidades del Sistema Internacional (SI) 262
Tabla 2. Correlación entre algunas unidades fuera del sistema y las unidades SI 262
Tabla 3. Valores de algunas constantes físicas fundamentales 263
Tabla 4. Nombres de los ácidos más importantes y de sus sales 263
Tabla 5. Entalpías tipo de formación ΔH°_{298}, entropías S°_{298} y funciones de Gibbs de formación ΔG°_{298} de algunas sustancias, a 298 K (25 °C) 264
Tabla 6. Constantes de disociación de algunos electrólitos débiles en disoluciones acuosas, a 25 °C 266
Tabla 7. Coeficientes de actividad f de los iones para diferentes fuerzas iónicas de la disolución 267
Tabla 8. Productos de solubilidad de algunos electrólitos poco solubles, a 25 °C 267
Tabla 9. Potenciales normales de electrodo φ° en disoluciones acuosas, a 25 °C 268
Tabla 10. Constantes de inestabilidad de algunos iones complejos en disoluciones acuosas, a 25 °C 269

Logaritmos 270

Sistema periódico de los elementos de D. I. Mendeléiev 274

Respuestas a los problemas 276

Prólogo a la edición española

El libro del profesor N.L.Glinka «Problemas y ejercicios de química general», al igual que el conocido manual del mismo autor «Química general», goza de gran popularidad tanto entre los profesores de química, como entre los estudiantes de escuelas secundarias y superiores. En ruso, este libro alcanzó 22 ediciones; también se publicaron sus traducciones en inglés, francés, árabe y en una serie de idioma de los pueblos de la Unión Soviética.

La presente versión española corresponde a la vigésima segunda edición rusa (publicada en 1983) reelaborada por un grupo de autores integrado por T. E. Alexéieva, T. E. Jripunova, N. B. Platunova, V. A. Rabinóvich y J. M. Rúbina, bajo la revisión general de V. A. Rabinóvich y J. M. Rúbina. Durante la preparación de la edición española el libro se completó con un texto introductorio incluido en el párrafo «Leyes generales» del capítulo XI.

Cabe atraer la atención de los lectores a una particularidad de este compendio: muchos de sus apartados, además de problemas y ejercicios tradicionales por su forma, contienen también una serie de preguntas para autocontrol. Cada una de estas preguntas viene acompañada de varias respuestas entre las cuales se deben escoger las correctas; en algunos casos es necesario también argumentar apropiadamente la respuesta, eligiéndola entre varias insertadas adjuntas al problema. La no coincidencia o coincidencia no completa de las respuestas elegidas con las dadas al final del libro señalará al estudiante la necesidad de profundizar más en el correspondiente material de estudio.

Quedamos en espera de que el libro que ofrecemos se acoja con interés por los profesores de química y estudiantes.

V. A. Rabinóvich
Leningrado, junio de 1984

I. Cálculos estequiométricos elementales

1. Equivalente químico. Ley de los equivalentes químicos

Se denomina *equivalente* químico de una sustancia una cantidad tal de ésta que se combina con 1 mol de átomos de hidrógeno o sustituye la misma cantidad de átomos de hidrógeno en las reacciones químicas.

Recibe el nombre de *masa equivalente* la masa de 1 equivalente químico de la sustancia.

Ejemplo 1. Determinar el equivalente químico y las masas equivalentes en los compuestos HBr, H_2O y NH_3.

Solución. En los compuestos señalados, con 1 mol de átomos de hidrógeno se combinan 1 mol de átomos de bromo, 1/2 moles de átomos de oxígeno y 1/3 moles de átomos de nitrógeno. Por consiguiente, según la definición, los equivalentes químicos del bromo, oxígeno y nitrógeno son iguales a 1 mol, 1/2 moles y 1/3 moles, respectivamente. Partiendo de las masas molares de los átomos de estos elementos hallamos que la masa equivalente del bromo es igual a 79,9 g/mol; del oxígeno, $16 \cdot 1/2 = 8$ g/mol, y del nitrógeno, $14 \cdot 1/3 = 4{,}67$ g/mol.

Para determinar el equivalente químico (de la masa equivalente) de un elemento no es indispensable partir de su compuesto con hidrógeno. El equivalente químico (la masa equivalente) puede calcularse basándose en la composición del puesto de dicho elemento con otro cualquiera cuyo equivalente químico se conoce.

Ejemplo 2. Al combinarse 5,6 g de hierro con azufre se han formado 8,8 g de sulfuro de hierro. Hallar la masa equivalente del hierro Eq_{Fe} y su equivalente químico si se conoce que la masa equivalente del azufre es igual a 16 g/mol.

Solución. De los datos del problema se infiere que en el sulfuro de hierro $8{,}8 - 5{,}6 = 3{,}2$ g de azufre corresponden a 5,6 g de hierro. Conforme a la ley de los equivalentes químicos, las masas de las sustancias que reac-

cionan son proporcionales a sus masas equivalentes. En consecuencia:

5,6 g de hierro son equivalentes a 3,2 g de azufre
Eq_{Fe} g/mol » » » » » 16 g/mol »

De aquí: $Eq_{Fe} = 5{,}6 \cdot 16/3{,}2 = 28$ g/mol.

La masa molar de los átomos de hierro que coincide numéricamente con su masa molecular relativa es igual a 56 g/mol. Por cuanto la masa equivalente del hierro (28 g/mol) es dos veces menor que la masa molar de sus átomos, resulta que 1 mol de hierro contiene 2 equivalentes químicos. Por lo tanto, el equivalente químico del hierro es igual a 1/2 mol.

Basándose en la ley de los equivalentes químicos se pueden deducir las siguientes fórmulas para calcular las masas equivalentes de los compuestos:

$$Eq_{\text{óxido}} = \frac{M_{\text{óxido}}}{\text{Número de átomos del elemento} \cdot \text{valencia del elemento}}$$

$$Eq_{\text{ácido}} = \frac{M_{\text{ácido}}}{\text{Basicidad del ácido*}}$$

$$Eq_{\text{base}} = \frac{M_{\text{base}}}{\text{Acidez de la base*}}$$

$$Eq_{\text{sal}} = \frac{M_{\text{sal}}}{\text{Número de átomos del metal} \cdot \text{valencia del metal}}$$

Aquí M es la masa molar de los compuestos.

Ejemplo 3. Determinar la masa del hidrosulfato de sodio que se forma al neutralizar una solución que contiene 8 g de NaOH con el ácido sulfúrico.

Solución. Hallamos la masa equivalente del hidróxido de sodio: $Eq_{NaOH} = M_{NaOH}/1 = 40$ g/mol. Por consiguiente, 8 g de NaOH constituyen $8/40 = 0{,}2$ de la masa equivalente del NaOH. De conformidad con la ley de los equivalentes químicos la masa de la sal formada también constituye 0,2 de su masa equivalente.

Hallamos la masa equivalente de la sal: $Eq_{NaHSO_4} = M_{NaHSO_4}/1 = 120$ g/mol. La masa del hidrosulfato de sodio formado es igual a $120 \cdot 0{,}2 = 24$ g.

Durante la resolución de algunos problemas que contienen datos sobre los volúmenes de sustancias reaccionantes gaseosas, es racional utilizar el valor del volumen equivalente.

La basicidad de un ácido se determina por el número de protones que entrega la molécula del ácido al reaccionar con la base; la acidez de una base se determina por el número de protones adicionados por la molécula de la base al reaccionar ésta con el ácido.

Se denomina *volumen equivalente* el volumen ocupado en las condiciones dadas por 1 equivalente químico de la sustancia. El valor del volumen equivalente de la sustancia que se encuentra en estado gaseoso puede hallarse si se conoce que el volumen molar de cualquier gas constituido por moléculas monoatómicas contiene 1 mol de átomos, constituido por moléculas diatómicas, 2 moles de átomos, etc. Así, por ejemplo, 22,4 litros de H_2, en condiciones normales, contienen 2 moles de los átomos de hidrógeno. Por cuanto el equivalente químico del hidrógeno es igual a 1 mol, 22,4 litros de H_2 contienen 2 equivalentes químicos de este elemento; esto quiere decir que el volumen equivalente del hidrógeno es igual a $22,4/2 = 11,2$ litros/mol.

Ejemplo 4. Cierta cantidad de metal cuya masa equivalente es igual a 28 g/mol desplaza del ácido 0,7 litros de hidrógeno medido en condiciones normales. Determinar la masa del metal.

Solución. Teniendo en cuenta que el volumen equivalente del hidrógeno es igual a 11,2 litros/mol ajustemos la proporción:

28 g de metal son equivalentes a 11,2 l de hidrógeno
x g » » » » 0,7 l » »

$$x = 0,7 \cdot 28/11,2 = 1,75 \text{ g}$$

Problemas

1. Durante la combustión de 5,00 g de metal se forman 9,44 g de su óxido. Determinar la masa equivalente del metal.
2. Una misma cantidad de metal se combina con 0,200 g de oxígeno y con 3,17 g de uno de los halógenos. Determinar la masa equivalente del halógeno.
3. La masa de 1 l de oxígeno es igual a 1,4 g. ¿Cuántos litros de oxígeno se consumen durante la combustión de 21 g de magnesio cuyo equivalente químico es igual a 1/2 moles?
4. Determinar las masas equivalentes del metal y del azufre, si 3,24 g de metal forman 3,48 g de óxido y 3,72 g de sulfuro.
5. Calcular la masa atómica de un metal divalente y determinar cuál es este metal si 0,680 l de oxígeno oxidan 8,34 g del mismo (las condiciones son normales).
6. El arsénico forma dos óxidos uno de los cuales contiene 65,2 % (en masa) de As, y el otro, 75,7% (en masa) de dicho elemento. Determinar las masas equivalentes del arsénico en ambos casos.
7. 1,00 g de cierto metal se combina con 8,89 g de bromo y con 1,78 g de azufre. Hallar las masas equivalentes del

bromo y del metal si se conoce que la masa equivalente del azufre es igual a 16,0 g/mol.

8. La masa equivalente del cloro es igual a 35,5 g/mol y la masa molar de los átomos de cobre es de 63,5 g/mol. La masa equivalente del cloruro de cobre es igual a 99,5 g/mol. ¿Cuál es la fórmula del cloruro de cobre?

9. Para disolver 16,8 g de metal se necesitaron 14,7 g de ácido sulfúrico. Determinar la masa equivalente del metal y el volumen del hidrógeno desprendido (las condiciones son normales).

10. Para reducir 1,80 g de óxido de un metal se invirtieron 883 ml de hidrógeno medidos en condiciones normales. Calcular las masas equivalentes del óxido y del metal.

11. Cierta cantidad de metal cuya masa equivalente es igual a 27,9 g/mol desplaza del ácido 700 ml de hidrógeno medidos en condiciones normales. Determinar la masa del metal.

12. 1,60 g de calcio y 2,16 g de cinc desplazan del ácido cantidades iguales de hidrógeno. Calcular la masa equivalente del cinc si se conoce que la masa equivalente del calcio es igual a 20,0 g/mol.

13. Los ácidos sulfúrico y ortofosfórico tienen las masas moleculares idénticas. ¿Cuál es la relación entre las masas de estos ácidos gastadas para neutralizar una misma cantidad de álcali, si se forman, respectivamente, un sulfato y un dihidroortofosfato?

14. El cobre forma dos óxidos. Durante la formación del primer óxido para una cantidad determinada de cobre se invirtió dos veces más oxígeno que durante la formación del segundo. ¿Cuál es la relación de la valencia del cobre en el primer óxido a su valencia en el segundo?

15. En la reacción del ácido ortofosfórico con el álcali se formó la sal Na_2HPO_4. Hallar para este caso el valor de la masa equivalente del ácido ortofosfórico.

16. Para la neutralización de 2,45 g de ácido se invierten 2,00 g de hidróxido de sodio. Determinar la masa equivalente del ácido.

17. Al reaccionar 5,95 g de cierta sustancia con 2,75 g de cloruro de hidrógeno se formaron 4,40 g de sal. Calcular las masas equivalentes de la sustancia y de la sal formada.

18. 0,376 g de aluminio, al reaccionar con un ácido, desplazaron 0,468 l de hidrógeno medidos en condiciones normales. Determinar el volumen equivalente del hidrógeno si se conoce que la masa equivalente del aluminio es igual a 8,99 g/mol.

Preguntas para autocontrol

19. ¿De qué depende el equivalente químico de un elemento químico: a) de la valencia del elemento; b) es siempre una magnitud constante?
20. ¿Qué fórmula expresa correctamente la ley de los equivalentes químicos:

a) $m_1 m_2 = Eq_2/Eq_1$; b) $m_1 Eq_2 = m_2 Eq_1$?

21. El fósforo forma dos cloruros distintos por su composición. ¿Cuál de los elementos mantiene constante su equivalente químico en estos compuestos: a) el cloro; b) el fósforo?
22. Elegir los valores correctos de los volúmenes equivalentes del oxígeno y del hidrógeno en condiciones normales: a) 11,2 l de O_2 y 22,4 l de H_2; b) 11,2 l de O_2 y 11,2 l de H_2; c) 5,6 l de O_2 y 11,2 l de H_2.
23. La masa equivalente del metal es igual a 12 g/mol. ¿Cuál es la masa equivalente de su óxido: a) 24 g/mol; b) no se puede determinar; c) 20 g/mol?
24. La masa equivalente del metal es 2 veces mayor que la del oxígeno. ¿Cuántas veces la masa del óxido supera la masa del metal: a) 1,5 veces; b) 2 veces; c) 3 veces?
25. El azufre forma los cloruros S_2Cl_2 y SCl_2; la masa equivalente del azufre en SCl_2 es igual a 16 g/mol. Elegir el valor correcto de la masa equivalente del azufre en S_2Cl_2: a) 8 g/mol; b) 16 g/mol; c) 32 g/mol.
26. ¿Es idéntico el equivalente químico del cromo en los compuestos $CrCl_3$ y $Cr_2(SO_4)_3$: a) sí; b) no?
27. ¿Es idéntica la masa equivalente del hierro en los compuestos $FeCl_2$ y $FeCl_3$: a) sí; b) no?

2. Leyes principaes de los gases

El estado del gas se caracteriza por la temperatura, la presión y el volumen. Si la temperatura del gas es de 0°C y la presión es igual a la atmosférica normal (101,325 kPa ó 760 mm de Hg), entonces, las condiciones en que se encuentra el gas se denominan *normales* El volumen que el gas ocupa en estas condiciones se suele designar por V_0, y la presión, por P_0.

De acuerdo con la **ley de Boyle — Mariotte**, *a la temperatura constante la presión producida por la masa dada del gas es inversamente proporcional al volumen del gas*:

$$P_2/P_1 = V_1/V_2 \quad \text{o bien} \quad PV = \text{const}$$

Ejemplo 1. Para cierta temperatura la presión del gas que ocupa el volumen de 3 l es igual a 93,3 kPa (700 mm de

Hg). ¿Cuál será la presión si, sin cambiar la temperatura, el volumen del gas se hace disminuir hasta 2,8 l?

Solución. Designando la presión buscada con P_2 se puede escribir: $P_2/93{,}3 = 3/2{,}8$. De aquí:

$$P_2 = 93{,}3 \cdot 3/2{,}8 = 100 \text{ kPa (750 mm de Hg)}$$

Conforme a la **ley de Gay-Lussac**, *a la presión constante el volumen del gas varía directamente proporcional a la temperatura absoluta* (T):

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 \quad \text{o bien} \quad V/T = \text{const}$$

Ejemplo 2. A 27 °C el volumen del gas es igual a 600 ml. ¿Qué volumen ocupará el gas a 57 °C, si la presión se mantiene constante?

Solución. Designemos el volumen buscado con V_2, y la temperatura que le corresponde, con T_2. Según los datos del problema $V_1 = 600$ ml, $T_1 = 273 + 27 = 300$ K y $T_2 = 273 + 57 = 330$ K. Al sustituir estos valores en la expresión de la ley de Gay-Lussac obtendremos:

$$600/300 = V_2/330, \quad \text{de donde} \quad V_2 = 600 \cdot 330/300 = 660 \text{ ml}$$

A volumen constante la presión del gas varía directamente proporcional a la temperatura absoluta:

$$P_1/T_1 = P_2/T_2$$

Ejemplo 3. A 15 °C la presión en el balón con oxígeno es igual a $91{,}2 \cdot 10^2$ kPa. ¿A qué temperatura la presión será igual a $101{,}33 \cdot 10^2$ kPa?

Solución. Supongamos que la temperatura buscada es igual a T_2. Según los datos del problema $T_1 = 273 + 15 = 288$ K, $P_1 = 91{,}2 \cdot 10^2$ kPa y $P_2 = 101{,}33 \times 10^2$ kPa. Al sustituir estos valores en la última ecuación hallamos:

$$T_2 = 101{,}33 \cdot 10^2 \cdot 288/(91{,}2 \cdot 10^2) = 320 \text{ K o bien } 47 \text{ °C}$$

La relación entre el volumen del gas, la presión y la temperatura puede expresarse por medio de una ecuación general que unifica las leyes de Boyle – Mariotte y de Gay-Lussac:

$$PV/T = P_0V_0/T_0$$

Aquí P y V son la presión y el volumen del gas a la temperatura dada T, y P_0, y V_0, la presión y el volumen del gas en condiciones normales.

La ecuación expuesta permite hallar cualquiera de las magnitudes señaladas si se conocen las demás.

Ejemplo 4. A 25 °C y la presión de 99,3 kPa (745 mm de Hg) cierta cantidad de gas ocupa el volumen de 152 ml. Determinar qué volumen ocupará esta misma cantidad de gas a 0 °C y la presión de 101,33 Pa.

Solución. Al sustituir los datos del problema en la última ecuación obtenemos:

$$V_0 = PVT_0/P_0T = 99{,}3 \cdot 152 \cdot 273/(101{,}33 \cdot 298) = 136{,}5 \text{ ml}$$

Problemas

28. A 17°C cierta cantidad de gas ocupa el volumen de 580 ml. ¿Qué volumen ocupará esta misma cantidad de gas a 100°C si su presión queda invariable?
29. La presión del gas que ocupa el volumen de 2,5 l es igual a 121,6 kPa (912 mm de Hg). ¿Cuál será la presión si el gas se comprime hasta el volumen de 1 l sin cambiar la temperatura?
30. ¿Cuántos grados es necesario calentar el gas que se encuentra en un recipiente cerrado a 0°C para que su presión aumente al doble?
31. A 27°C y la presión de 720 mm de Hg el volumen del gas es igual a 5 l. ¿Qué volumen ocupará la misma cantidad de gas a 39°C y la presión de 104 kPa?
32. A 7°C la presión del gas en un recipiente cerrado es igual a 96 kPa. ¿Cuál será la presión si el recipiente se enfría hasta −33°C?
33. En condiciones normales 1 g de aire ocupa el volumen de 773 ml. ¿Qué volumen ocupará la misma masa de aire a 0°C y la presión igual a 93,3 kPa (700 mm de Hg)?
34. La presión del gas en un recipiente cerrado a 12°C es igual a 100 kPa (750 mm de Hg). ¿Cuál será la presión del gas si el recipiente se calienta hasta 30°C?
35. En un balón de acero de 12 l de volumen se encuentra oxígeno a 0°C y la presión de 15,2 MPa. ¿Qué volumen de oxígeno, en condiciones normales, puede obtenerse de este recipiente?
36. La temperatura del nitrógeno en un balón de acero, a la presión de 12,5 MPa, es igual a 17°C. La presión límite para este balón es de 20,3 MPa. ¿A qué temperatura la presión del nitrógeno llegará a su valor límite?
37. A la presión de 98,7 kPa y la temperatura de 91°C cierta cantidad de gas ocupa el volumen de 680 ml. Hallar el volumen del gas en condiciones normales.
38. En la reacción de 1,28 g de metal con agua se desprendieron 380 ml de hidrógeno medido a la temperatura de 21°C y la presión de 104,5 kPa (784 mm de Hg). Hallar la masa equivalente del metal.

Preguntas para autocontrol

39. ¿Cómo se deben cambiar las condiciones paa que el aumento de la masa del gas dado no conduzca al crecimiento de su volumen: a) bajar la temperatura; b) aumentar la presión; c) no se pueden elegir condiciones convenientes?

40. ¿Cuáles valores de la temperatura y la presión corresponden a las condiciones normales para los gases: a) $t = 25°C$, $P = 760$ mm de Hg; b) $t = 0°C$, $P = 1{,}013 \times 10^5$ Pa; c) $t = 0°C$, $P = 760$ mm de Hg?

3. Presión parcial de un gas

Se denomina *presión parcial de cierto gas* en una mezcla la presión que produciría dicho gas si ocupase en las mismas condiciones físicas el volumen de toda la mezcla gaseosa.

Ejemplo 1. Se mezclan 2 litros de O_2 y 4 litros de SO_2 tomados a una misma presión igual a 100 kPa (750 mm de Hg); el volumen de la mezcla es de 6 litros. Determinar la presión parcial de los gases en la mezcla.

Solución. Según los datos del problema el volumen del oxígeno aumentó después del mezclado $6/2 = 3$ veces, y el volumen del dióxido de azufre, $6/4 = 1{,}5$ veces. En la misma relación disminuyeron las presiones parciales de los gases. Por consiguiente, $p_{O_2} = 100/3 = 33{,}3$ kPa y $p_{SO_2} = 100/1{,}5 = 66{,}7$ kPa.

De acuerdo con la **ley de las presiones parciales**, *la presión total de una mezcla de los gases que no entran en la interacción química es igual a la suma de las presiones parciales de los gases que componen la mezcla.*

Ejemplo 2. Se mezclan 3 l de CO_2 con 4 l de O_2 y 6 l de N_2. Antes de mezclarlos, la presión de CO_2, O_2 y N_2 constituía 96, 108 y 90,6 kPa, respectivamente. El volumen total de la mezcla es de 10 l. Determinar la presión de la mezcla.

Solución. Análogamente a la solución del problema anterior hallamos las presiones parciales de los gases por separado:

$p_{CO_2} = 96 \cdot 3/10 = 28{,}8$ kPa;

$p_{O_2} = 108 \cdot 4/10 = 43{,}2$ kPa;

$p_{N_2} = 90{,}6 \cdot 6/10 = 54{,}4$ kPa

La presión total de la mezcla de los gases es igual a la suma de las presiones parciales:

$P = 28{,}8 + 43{,}2 + 54{,}4 = 126{,}4$ kPa

Si el gas se encuentra acumulado sobre el líquido, entonces, durante los cálculos, se debe tener en cuenta que su presión es parcial y resulta igual a la diferencia entre la presión total de la mezcla gaseosa y la presión parcial del vapor del líquido.

Ejemplo 3. ¿Qué volumen ocuparán en condiciones normales 120 ml de nitrógeno acumulado sobre el agua a 20°C y la presión de 100 kPa (750 mm de Hg)? La presión del vapor saturado de agua a 20°C es igual a 2,3 kPa. *Solución.* La presión parcial del nitrógeno es igual a la diferencia entre la presión total y la presión parcial del vapor de agua:

$$P_{N_2} = P - p_{H_2O} = 100 - 2{,}3 = 97{,}7 \text{ kPa}$$

Designando por medio de V_0 el volumen buscado y haciendo uso de la ecuación unificada de las leyes de Boyle — Mariotte y Gay-Lussac, hallamos:

$$V_0 = PVT_0/TP_0 = 97{,}7 \cdot 120 \cdot 273/(293 \cdot 101{,}3) = 108 \text{ ml}$$

Problemas

41. Se mezclan 0,04 m³ de nitrógeno que se halla bajola presión de 96 kPa (720 mm de Hg) y 0,02 m³ de oxígeno. El volumen total de la mezcla es de 0,06 m³ y la presión total constituye 97,6 kPa (732 mm de Hg). ¿Cuál fue la presión del oxígeno tomado?
42. La mezcla gaseosa está preparada a partir de 2 l de H_2 (P = = 93,3 kPa) y 5 l de CH_4 (P = 112 kPa). El volumen de la mezcla es igual a 7 l. Hallar las presiones parciales de los gases y la presión total de la mezcla.
43. La mezcla gaseosa consta de NO y CO_2. Calcular el tanto por ciento (en volumen) de los gases en la mezcla si sus presiones parciales son iguales a 36,3 y 70,4 kPa (272 y 528 mm de Hg), respectivamente.
44. En un recipiente cerrado de 0,6 m³ de capacidad a la temperatura de 0°C se encuentra una mezcla integrada por 0,2 kg de CO_2, 0,4 de O_2 y 0,15 kg de CH_4. Calcular: a) la presión total de la mezcla; b) la presión parcial de cada uno de los gases; c) composición centesimal de la mezcla (en volumen).
45. Una mezcla gaseosa está preparada a partir de 0,03 m³ de CH_4, 0,04 m³ de H_2 y 0,01 m³ de CO. Las presiones iniciales de CH_4, H_2 y CO constituían respectivamente 96,84 y 108,8 kPa (720, 630 y 816 mm de Hg). El volumen de la mezcla es igual a 0,08 m³. Determinar las presiones parciales de los gases y la presión total de la mezcla.

46. En el gasómetro sobre el agua se encuentran 7,4 l de oxígeno a la temperatura de 23°C y la presión de 104,1 kPa (781 mm de Hg). La presión del vapor saturado de agua a 23°C es igual a 2,8 kPa (21 mm de Hg). ¿Qué volumen ocupará el oxígeno que se encuentra en el gasómetro en condiciones normales?

47. 0,350 g de metal desplazaron del ácido 209 ml de hidrógeno acumulado sobre el agua a 20°C y la presión de 104,3 kPa. A esta temperatura, la presión del vapor saturado de agua constituye 2,3 kPa. Hallar la masa equivalente del metal.

48. 250 ml de hidrógeno están acumulados sobre el agua a la temperatura de 26°C y la presión de 98,7 kPa. La presión del vapor saturado de agua a 26°C constituye 3,4 kPa. Calcular el volumen del hidrógeno en condiciones normales y su masa.

49. 0,604 g del metal divalente desplazaron del ácido 581 ml de hidrógeno acumulado sobre el agua a 18°C y la presión de 105,6 kPa. La presión del vapor saturado de agua a 18°C constituye 2,1 kPa. Hallar la masa atómica relativa del metal.

Preguntas para autocontrol

50. Un recipiente está lleno de una mezcla de oxígeno y nitrógeno. ¿Para qué relación entre las presiones parciales serán iguales las masas de los gases: a) $p_{O_2} = p_{N_2}$; b) $p_{O_2} = 0{,}875 p_{N_2}$; c) $p_{O_2} = 1{,}14 p_{N_2}$?

51. La presión parcial del oxígeno en el aire es igual a 22 kPa. ¿Cuál es el tanto por ciento (en volumen) del oxígeno: a) 42%; b) 21%, c) 10,5%?

52. En condiciones iguales, el hidrógeno, en un caso, se acumulaba sobre el agua, y en el otro, sobre el mercurio. En ambos casos los volúmenes del gas resultaron ser iguales. ¿Son idénticas o no las cantidades de hidrógeno acumulado: a) son iguales; b) la cantidad de hidrógeno acumulado sobre el mercurio es mayor; c) la cantidad de hidrógeno acumulado sobre el agua es mayor?

4. Mol. La ley de Avogadro. Volumen molar del gas

En los cálculos químicos, a la par de la masa y el volumen, se utiliza con frecuencia la *cantidad de sustancia* proporcional al número de unidades estructurales contenidas en la misma. En este caso, para cada ocasión, debe señalarse qué unidades estructurales, precisamente, se tienen en cuenta (moléculas,

átomos, iones, etc.). La unidad de cantidad de sustancia es un *mol*.

Un mol es la cantidad de sustancia que contiene tantas moléculas, átomos, iones, electrones u otras unidades estructurales, cuantos átomos se contienen en 12 *g del isótopo de carbono* ^{12}C.

El número de unidades estructurales contenidas en 1 mol de sustancia (**constante de Avogadro**) está determinado con gran precisión; en los cálculos prácticos este número se toma igual a $6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}.

No es difícil demostrar que la masa de 1 mol de sustancia (*masa molar*) expresada en gramos es numéricamente igual a la masa molecular relativa de esta sustancia.

Así, por ejemplo, la masa molecular relativa (o, abreviadamente, la masa molecular) del cloro libre Cl_2 es igual a 70,90. Por consiguiente, la masa molar del cloro molecular constituye 70,90 g/mol. Sin embargo, la masa molar de los átomos de cloro es dos veces menor (35,45 g/mol), puesto que 1 mol de moléculas de cloro Cl_2 contiene dos moles de átomos de cloro.

Ejemplo 1. Expresar en gramos la masa de una molécula de CO_2.

Solución. La masa molecular de CO_2 es igual a 44,0. Por consiguiente, la masa molar de CO_2 es igual a 44,0 g/mol. 1 mol de CO_2 contiene $6{,}02 \cdot 10^{23}$ moléculas. De aquí, hallamos la masa de una molécula:

$$m = 44{,}0/(6{,}02 \cdot 10^{23}) = 7{,}31 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

De conformidad con la **ley de Avogadro**, *los volúmenes iguales de cualesquiera gases tomados a una misma temperatura e igual presión contienen igual número de moléculas.*

En otras palabras, un mismo número de moléculas de cualquier gas ocupa, en condiciones iguales, un mismo volumen. Al mismo tiempo, 1 mol de cualquier gas contiene igual número de moléculas. Por consiguiente, en condiciones iguales, 1 mol de cualquier gas ocupa un mismo volumen. Este volumen se denomina volumen molar del gas y en condiciones normales (0°C y 101,325 kPa de presión) es igual a 22,4 litros.

Ejemplo 2. La mezcla de cantidades equivalentes de hidrógeno y oxígeno se encuentra en un recipiente cerrado a la temperatura superior a 100°C. ¿Cómo cambiará la presión en el recipiente si la mezcla se hace explotar y, después, el contenido del recipiente se reduce a la temperatura inicial?

Solución. Al reaccionar el hidrógeno con el oxígeno, a partir de cada dos moléculas de H_2 y una molécula de O_2 se obtienen dos moléculas de H_2O.

De este modo, como resultado de la reacción, el número total de moléculas disminuye 1,5 veces. Por cuanto la

reacción se desarrolla a volumen constante y, después de haber terminado ésta, el contenido del recipiente se reduce a la temperatura inicial, la disminución del número de moléculas 1,5 veces implica una misma disminución de la presión.

Ejemplo 3. Determinar el volumen ocupado por 5,25 g de nitrógeno a la temperatura de 26°C y la presión de 98,9 kPa (742 mm de Hg).

Solución. Si se conocen el volumen molar y la masa molar (28,0 g/mol) del nitrógeno, se halla el volumen que ocuparán 5,25 g de nitrógeno en condiciones normales:

28,0 g de nitrógeno ocupan el volumen de 22,4 l
5,25 g » » » » » » V_0

de donde

$$V_0 = 5{,}25 \cdot 22{,}4/28{,}0 = 4{,}20 \text{ l}$$

A continuación, reducimos el volumen obtenido a las condiciones indicadas en el problema:

$$V = P_0 V_0 T/(P T_0) = 101{,}3 \cdot 4{,}20 \cdot 299/(98{,}9 \cdot 273) =$$
$$= 4{,}71 \text{ litros}$$

Se denomina *tanto por uno (en volumen) del gas en una mezcla gaseosa* la parte del volumen de dicha mezcla que ocuparía la cantidad de gas dado contenida en ésta a la misma temperatura y la presión parcial igual a la presión total de la mezcla gaseosa; esta magnitud puede expresarse en partes del volumen total (parte en volumen) o en tanto por ciento del volumen total (tanto por ciento en volumen).

Por ejemplo, el enunciado: «el contenido del dióxido de carbono en el aire constituye 0,03% (en volumen)» significa que a la presión parcial de CO_2 igual a la presión del aire y a la misma temperatura el dióxido de carbono contenido en el aire ocupará 0,03% del volumen total ocupado por el aire.

Ejemplo 4. ¿Cuántos moles de oxígeno se encuentran en 1 l de aire si su contenido volumétrico constituye 21% (las condiciones son normales)?

Solución. En condiciones normales, el oxígeno contenido en 1 l de aire ocupará el volumen de 0,21 l. Conociendo el volumen molar del oxígeno, hallamos el número de sus moles en 0,21 l de O_2:

1 mol ocupa el volumen de 22,4 litros
x moles ocupan el volumen de 0,21 litros

$$x = 0{,}21/22{,}4 = 0{,}093 \text{ moles de } O_2$$

Problemas

53. Confrontar las cantidades de moléculas contenidas en 1 g de NH_3 y en 1 g de N_2. ¿En qué caso y cuántas veces la cantidad de moléculas es mayor?
54. Expresar en gramos la masa de una molécula de dióxido de azufre.
55. ¿Es igual el número de molécula en 0,001 kg de H_2 y en 0,001 kg de O_2? ¿En 1 mol de H_2 y en 1 mol de O_2? ¿En 1 l de H_2 y en 1 l de O_2, en condiciones iguales?
56. ¿Cuántas moléculas contiene 1,00 ml de hidrógeno en condiciones normales?
57. ¿Qué volumen, en condiciones normales, ocupan $27 \cdot 10^{21}$ moléculas de gas?
58. ¿Cuál es la relación de los volúmenes ocupados por 1 mol de O_2 y 1 mol de O_3 (las condiciones son iguales)?
59. Se han tomado masas iguales de oxígeno, hidrógeno y metano en condiciones iguales. Hallar la relación de los volúmenes de los gases tomados.
60. Al preguntar, qué volumen ocupará 1 mol de agua en condiciones normales la respuesta fue: 22,4 l. ¿Es correcta esta respuesta?
61. ¿Cuántas moléculas de dióxido de carbono se encuentran en 1 l de aire, si el contenido en volumen de CO_2 constituye 0,03% (las condiciones son normales)?
62. Calcular la masa: a) de 2 l de H_2 a 15°C y la presión de 100,7 kPa (755 mm de Hg); b) de 1 m^3 de N_2 a 10°C y la presión de 102,9 kPa (772 mm de Hg); c) de 0,5 m^3 de Cl_2 a 20°C y la presión de 99,9 kPa (749,3 mm de Hg).
63. Determinar el volumen ocupado por 0,07 kg de N_2 a la temperatura de 21°C y la presión de 142 kPa (1065 mm de Hg).
64. El clorato potásico durante el calentamiento se descompone formando KCl y O_2. ¿Cuántos litros de oxígeno a la temperatura de 0°C y la presión de 101,3 kPa se pueden obtener a partir de 1 mol de $KClO_3$?
65. ¿Cuántos moles contiene 1 m^3 de cualquier gas en condiciones normales?
66. ¿A qué es igual la presión atmosférica en la cumbre de Kazbek (en el Cáucaso) si a 0°C la masa de 1 l de aire tomado en ésta es de 700 mg?
67. Durante la reacción de un volumen de CO con un volumen de Cl_2 se forma un volumen de fosgeno. Determinar la fórmula de éste.
68. ¿Qué volumen de CO_2 se obtiene como resultado de la combustión de 2 l de butano? Los volúmenes de ambos gases están medidos en condiciones iguales.

69. En un recipiente cerrado, a la temperatura de 120°C y la presión de 600 kPa se encuentra una mezcla compuesta de tres volúmenes de O_2 y un volumen de CH_4. ¿Cuál será la presión en este recipiente si la mezcla se hace explotar y luego el contenido del recipiente se reduce a la temperatura inicial?

70. Después de la explosión de 0,020 l de una mezcla de hidrógeno con oxígeno quedaron 0,0032 l de oxígeno. Expresar en tanto por ciento en volumen la composición inicial de la mezcla.

71. Al pasar una mezcla de volúmenes iguales de SO_2 y O_2 a través de un aparato de contacto, el 90% de las moléculas de SO_2 se transforma en SO_3. Determinar la composición (tanto por ciento en volumen) de la mezcla gaseosa que sale del aparato de contacto.

72. Una mezcla compuesta de tres volúmenes de Cl_2 y un volumen de H_2 se dejó en un recipiente cerrado expuesto a la luz difusa a temperatura constante. Al cabo de cierto tiempo el contenido de Cl_2 en la mezcla disminuyó un 20%. ¿Es que cambió la presión en el recipiente? ¿Cuál llegó a ser la composición de la mezcla en tanto por ciento en volumen?

73. Al reaccionar NH_3 con Cl_2 se forman el cloruro de hidrógeno y el nitrógeno. ¿En qué relaciones de volumen interaccionan NH_3 y Cl_2 y cuál es la relación de los volúmenes de los gases obtenidos?

74. ¿Qué volumen de H_2 (a la temperatura de 17°C y la presión de 102,4 kPa) se desprenderá durante la disolución de 1,5 kg de cinc en ácido clorhídrico?

75. Después de la explosión de una mezcla de un volumen del gas que se investiga y un volumen de H_2 se obtuvo un volumen de vapor de agua y un volumen de nitrógeno. Todas las mediciones se realizaron en condiciones iguales. Hallar la fórmula del gas que se investiga.

Preguntas para autocontrol

76. En condiciones iguales se tomaron volúmenes iguales de N_2 y O_2. ¿Cuál es la relación de las masas de ambos gases: a) $m_{O_2} > m_{N_2}$; b) $m_{N_2} > m_{O_2}$; c) $m_{O_2} = m_{N_2}$?

77. Se mezclaron volúmenes iguales de H_2 y Cl_2. ¿Cómo variará el volumen de la mezcla después de transcurrir la reacción: a) no variará; b) aumentará dos veces; c) disminuirá dos veces?

78. ¿Cuál es la relación de los volúmenes ocupados por 1 mol de HCl y 1 mol de Cl_2 (T y P son iguales): a) $V_{HCl} > V_{Cl_2}$; b) $V_{HCl} = V_{Cl_2}$; c) $V_{HCl} < V_{Cl_2}$?

79. Durante su calentamiento HBr se descompone por completo. En este caso no varía el volumen del gas. ¿Cuáles son los productos de la reacción de descomposición: a) átomos de H y Br: b) moléculas de H_2 y Br_2; c) moléculas de H_2 y átomos de Br?

5. Determinación de las masas moleculares de las sustancias en estado gaseoso

Para determinar la masa molecular de una sustancia, se suele hallar la masa molar de la sustancia en g/mol, numéricamente igual a la primera.

A. Determinación de la masa molecular por la densidad del gas.

Ejemplo 1. La densidad del gas respecto al aire es igual a 1,17. Determinar la masa molecular del gas.

Solución. De la ley de Avogadro se infiere que a una misma presión y las temperaturas iguales las masas (m) de los volúmenes iguales de los gases se relacionan como sus masas molares (M)

$$m_1/m_2 = M_1/M_2$$

donde m_1/m_2 es la *densidad relativa* del primer gas tomada respecto al segundo y designada con D.

Por consiguiente, según los datos del problema:

$$D = M_1/M_2 = 1{,}17$$

La masa molar media del aire M_2 es igual a 29,0 g/mol. Entonces, $M_1 = 1{,}17 \cdot 29{,}0 = 33{,}9$ g/mol, lo cual corresponde a una masa molecular igual a 33,9.

B. Determinación de la masa molecular del gas por el volumen molar.

Ejemplo 2. Determinar la masa molecular del gas si en condiciones normales 0,824 g de éste ocupan el volumen de 0,260 l.

Solución. En condiciones normales 1 mol de cualquier gas ocupa el volumen de 22,4 l. Al calcular la masa de 22,4 l del gas dado, averiguaremos su masa molar:

0,824 g del gas ocupan el volumen de 0,260 l
x g » » » » » 22,4 »

$$x = 22{,}4 \cdot 0{,}824/0{,}260 = 71{,}0 \text{ g}$$

Por consiguiente, la masa molar del gas es igual a 71,0 g/mol, y su masa molecular es de 71.

C. Determinación de la masa molecular por la ecuación de Clapeyron — Mendelétev.

La ecuación de Clapeyron — Mendeléiev (ecuación de estado del gas perfecto) relaciona la masa (m, kg), la temperatura (T, K), la presión (P, Pa) y el volumen (V, m^3) del gas con su masa molar (M, kg/mol):

$$PV = mRT/M$$

Aquí R es la constante universal de los gases igual a 8,314 J/(mol·K)*.

Haciendo uso de esta ecuación se puede calcular cualquier magnitud de aquellas que la integran, si se conocen las demás.

Ejemplo 3. Calcular la masa molecular del benceno si se conoce que la masa de 600 ml de su vapor a 87°C y la presión de 83,2 kPa es igual a 1,30 g.

Solución. Al expresar los datos del problema en unidades SI ($P = 8{,}32 \cdot 10^4$ Pa; $V = 6 \cdot 10^{-4}$ m^3; $m = 1{,}30 \cdot 10^{-3}$ kg; $T = 360$ K) y sustituirlos en la ecuación de Clapeyron — Mendeléiev, hallamos:

$$M = \frac{1{,}30 \cdot 10^{-3} \cdot 8{,}31 \cdot 360}{8{,}32 \cdot 10^4 \cdot 6 \cdot 10^{-4}} = 78{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} = 78{,}0 \text{ g/mol}$$

La masa molecular del benceno es igual a 78,0.

Problemas

80. La masa de 200 ml de acetileno en condiciones normales, es igual a 0,232 g. Determinar la masa molar de acetileno.
81. Calcular la masa molar del gas si la masa de 600 ml de éste en condiciones normales es igual a 1,714 g.
82. La masa de 0,001 m^3 del gas (0°C, 101,33 kPa) es igual a 1,25 g. Calcular: a) la masa molar del gas; b) la masa de una molécula del gas.
83. La mas de 0,001 m^3 del gas en condiciones normales es igual a 0,0021 kg. Determinar la masa molar del gas y su densidad respecto al aire.
84. La densidad del etileno respecto al oxígeno es igual a 0,875. Determinar la masa molecular del gas.
85. La masa de 0,001 m^3 de cierto gas en condiciones normales es igual a 0,00152 kg, y la masa de 0,001 m^3 de nitrógeno constituye 0,00125 kg. Calcular la masa molecular del gas a partir de: a) su densidad respecto al nitrógeno; b) volumen molar.

* En otras unidades R tiene los siguientes valores: 62,36 l·mm de Hg·K^{-1}·mol^{-1}; 1,987 cal·K^{-1}·mol^{-1}.

86. ¿De cuántos átomos se componen las moléculas de mercurio en vapor si la densidad del vapor de mercurio respecto al aire es igual a 6,92?
87. A cierta temperatura, la densidad del vapor de azufre respecto al nitrógeno es igual a 9,14. ¿De cuántos átomos consta la molécula de azufre a esta temperatura?
88. Calcular la masa molar de la acetona si la masa de 500 ml de su vapor a 87°C y la presión de 96 kPa (720 mm de Hg) es igual a 0,93 g.
89. A 17°C y la presión de 104 kPa (780 mm de Hg) la masa de 624 ml de gas es igual a 1,56 g. Calcular la masa molecular del gas.
90. ¿Qué volumen ocupará 1 kg de aire a la temperatura de 17°C y la presión de 101,33 kPa?
91. Un gasómetro de 20 l de capacidad está lleno de un gas. La densidad de este gas respecto al aire es de 0,40, la presión constituye 103,3 kPa (774,8 mm de Hg) y la temperatura es igual a 17°C. Calcular la masa del gas.
92. La masa de un matraz de 750 ml de capacidad lleno de oxígeno a 27°C, es igual a 83,3 g. La masa del matraz vacío constituye 82.1 g. Determinar la presión del oxígeno.
93. Calcular la masa de 1 m^3 de aire a 17°C y la presión de 83,2 kPa (624 mm de Hg).

Preguntas para autocontrol

94. ¿Cuál de los hechos enumerados a continuación puede servir de demostración del carácter monoatómico del neón gaseoso; a) el neón no forma compuestos con otros elementos; b) la densidad del neón es dos veces menor que la del gas noble que le sigue, el argón; c) la densidad del neón es casi dos veces menor que la del flúor, el elemento inmediatamente precedente del sistema periódico?
95. ¿A qué es igual la densidad del cloro respecto al aire: a) 2,44; b) 3,0; c) puede determinarse tan sólo por vía experimental?
96. Un óxido gaseoso contiene 30,4% de nitrógeno. En la molécula del óxido entra un átomo de nitrógeno. ¿A qué es igual la densidad del gas respecto al oxígeno: a) 0,94; b) 1,44; c) 1,50?
97. La masa de 2,24 l de gas (las condiciones son normales) es igual a 2,8 g. ¿A qué es igual la masa molecular del gas: a) 14; b) 28; c) 42?
98. La masa del átomo de azufre es dos veces mayor que la del átomo de oxígeno. ¿Se puede, basándose en este

hecho, considerar que la densidad del vapor de azufre respecto al oxígeno es igual a dos: a) se puede; b) no se puede?

6. Deducción de las fórmulas químicas. Cálculos realizados a base de las fórmulas químicas y ecuaciones

Las fórmulas de las sustancias indican qué elementos y en qué cantidad entran en su composición. Se diferencian fórmulas empíricas y fórmulas moleculares. La fórmula empírica expresa la composición atómica más simple posible de las moléculas de la sustancia, correspondiente a las relaciones entre las masas de los elementos que forman la sustancia dada. La fórmula molecular indica el número real de los átomos de cada elemento en la molécula (para una sustancia de estructura molecular).

Para deducir la fórmula empírica de una sustancia es suficiente conocer su composición y las masas atómicas de los elementos que forman la sustancia dada.

Ejemplo 1. Hallar la fórmula empírica del óxido de cromo que contiene 68,4% (en masa) de cromo.

Solución. Designemos los números de átomos de cromo y de oxígeno en la fórmula empírica del óxido con x e y, respectivamente. Las masas atómicas de estos elementos son iguales a 52 y 16. Debido a ello, las masas del cromo y del oxígeno en la composición del óxido se relacionan como $52x : 16y$. Según los datos del problema esta relación es igual a 68,4 : 31,6. Por consiguiente,

$52x : 16y = 68{,}4 : 31{,}6$, de donde

$$x : y = \frac{68{,}4}{52} : \frac{31{,}6}{16} = 1{,}32 : 1{,}98$$

Para expresar la relación obtenida por medio de números enteros dividamos ambos de sus términos por el menor de éstos

$$x : y = \frac{1{,}32}{1{,}32} : \frac{1{,}98}{1{,}32} = 1 : 1{,}5$$

y, seguidamente, multipliquemos ambos términos de la última relación por dos:

$x : y = 2 : 3$

De este modo, la fórmula empírica del óxido de cromo es Cr_2O_3.

Ejemplo 2. Durante la combustión completa de 2,66 g de cierta sustancia se obtuvo 1,54 g de CO_2 y 4,48 g de SO_2. Hallar la fórmula empírica de esta sustancia.

Solución. La composición de los productos de combustión demuestra que la sustancia contenía carbono y azufre. Además de estos dos elementos, en su composición podía entrar también oxígeno.

La masa del carbono que formaba parte de la sustancia la hallamos basándonos en la masa de CO_2 formado. La masa molar de CO_2 es igual a 44 g/mol, siendo que 1 mol de CO_2 contiene 12 g de carbono. Hallamos la masa m del carbono contenida en 1,54 g de CO_2:

$$44 : 12 = 1{,}54 : m; \quad m = 12 \cdot 1{,}54/44 = 0{,}42 \text{ g}$$

Al calcular de manera análoga la masa del azufre contenida en 4,48 g de SO_2, obtenemos 2,24 g.

De este modo, en la sustancia quemada a 0,42 g de carbono les corresponden 2,24 de azufre. Por cuanto la suma de estas dos masas es igual a la masa total de la sustancia consumida (2,66 g), resulta que ésta no contiene oxígeno.

Calculamos la relación entre el número de átomos de carbono (x) y de azufre (y) en la molécula de la sustancia quemada:

$$x : y = \frac{0{,}42}{12} : \frac{2{,}24}{32} = 0{,}035 : 0{,}070 = 1 : 2$$

Por consiguiente, la fórmula empírica de la sustancia es CS_2.

Para determinar la fórmula molecular de la sustancia es necesario, además de la composición de dicha sustancia, saber su masa molecular.

Ejemplo 3. Un compuesto gaseoso de nitrógeno con hidrógeno contiene 12,5% (en masa) de hidrógeno. La densidad del compuesto respecto al hidrógeno es igual a 16. Hallar la fórmula molecular de este compuesto.

Solución. Hallamos la relación entre los números de átomos de nitrógeno (x) e hidrógeno (y) en la molécula del compuesto:

$$x : y = \frac{87{,}5}{14} : \frac{12{,}5}{1} = 6{,}25 : 12{,}5 = 1 : 2$$

La fórmula empírica del compuesto es NH_2. A esta fórmula le corresponde la masa molecular igual a 16. Hallamos la masa molecular verdadera de la sustancia par-

tiendo de su densidad respecto al hidrógeno:

$M = 2 \cdot 16 = 32$

De este modo, la masa molecular verdadera de la sustancia es dos veces mayor que la calculada por su fórmula empírica. Por lo tanto, la fórmula molecular del compuesto es N_2H_4.

En la ecuación de la reacción química cada fórmula expresa 1 mol de la sustancia correspondiente. Por esta razón, si se conocen las masas molares de las sustancias reaccionantes, se puede determinar, basándose en la ecuación de la reacción, la relación entre las masas de las sustancias que entran en la reacción y que se forman como resultado de su transcurso. Si en la reacción participan sustancias en estado gaseoso, la ecuación de la reacción permite hallar sus relaciones de volumen.

Ejemplo 4. Hallar la masa del ácido sulfúrico necesaria para neutralizar por completo 20 g de hidróxido de sodio. *Solución.* La ecuación de la reacción que se verifica es:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Las masas moleculares de H_2SO_4 y NaOH son iguales a 98 y 40, respectivamente; por consiguiente, sus masas molares constituyen 98 y 40 g/mol. De acuerdo con la ecuación de la reacción, 1 mol de H_2SO_4 reacciona con 2 moles de NaOH, es decir,

98 g de H_2SO_4 neutralizan 80 g de NaOH
x g de H_2SO_4 » 20 g de NaOH

de aquí

$x = 98 \cdot 20/80 = 24{,}5$ g

Ejemplo 5. El cloro puede obtenerse tratando con ácido sulfúrico la mezcla de MnO_2 y NaCl. La reacción se verifica de acuerdo con la ecuación:

$$2NaCl + MnO_2 + 3H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + MnSO_4 + Cl_2 + 2H_2O$$

¿Qué volumen del cloro (las condiciones son normales) se puede obtener a partir de 100 g de cloruro de sodio? *Solución.* De acuerdo con la ecuación de la reacción, a partir de 2 moles de NaCl se obtiene 1 mol de Cl_2. Al calcular la masa de 2 moles de NaCl (117 g), ajustamos la proporción:

117 g de NaCl dan 22,4 l de Cl_2
100 g de NaCl » x l de Cl_2

Por consiguiente:

$x = 22{,}4 \cdot 100/117 = 19{,}15$ l

Problemas

99. Hallar la fórmula empírica de la sustancia que contiene (en masa) 43,4% de sodio, 11,3% de carbono y 45,3% de oxígeno.
100. Hallar la fórmula empírica de la sustancia en cuya composición entran hidrógeno, carbono, oxígeno y nitrógeno relacionándose sus masas como 1 : 3 : 4 : 7, respectivamente.
101. Hallar la fórmula empírica del óxido de vanadio si se conoce que 2,73 g de óxido contienen 1,53 g de metal.
102. Una sustancia contiene 26,53% (en masa) de potasio, 35,37% de cromo y 38,10% de oxígeno. Hallar la fórmula empírica de esta sustancia.
103. Hallar la fórmula del hidrato cristalino del cloruro de bario si se conoce que 36,6 g de sal, al calcinarla, pierden 5,4 g de su masa.
104. Hallar la fórmula molecular del ácido butírico que contiene 54,5% (en masa) de carbono, 36,4% de oxígeno y 9,1% de hidrógeno si se conoce que la densidad de su vapor respecto al hidrógeno es igual a 44.
105. Hallar la fórmula molecular de la sustancia que contiene 93,75% (en masa) de carbono y 6,25% de hidrógeno si la densidad de esta sustancia respecto al aire es igual a 4,41.
106. Durante la combustión de 4,3 g de un hidrocarburo se formaron 13,2 g de CO_2. La densidad del vapor del hidrocarburo respecto al hidrógeno es igual a 43. Deducir la fórmula molecular de la sustancia.
107. Durante la combustión completa de la muestra pesada de una sustancia orgánica que contenía bromo y cuya masa era de 1,88 g se obtuvieron 0,88 g de CO_2 y 0,3 g de H_2O. Después de la transformación de la totalidad del bromo contenido en la muestra pesada en bromuro de plata, se obtuvieron 3,76 g de AgBr. La densidad del vapor de la sustancia respecto al hidrógeno es igual a 94. Determinar la fórmula molecular de la sustancia a investigar.
108. Durante la explosión de la mezcla obtenida a partir de un volumen de cierto gas y dos volúmenes de oxígeno se forman dos volúmenes de CO_2 y un volumen de N_2. Hallar la fórmula molecular del gas.
109. Hallar la fórmula molecular de un compuesto de boro con hidrógeno si la masa de 1 l de este gas es igual a la masa de 1 l de nitrógeno, y el contenido de boro en la sustancia constituye 78,2% (en masa).
110. Calcular la masa del nitrógeno contenido en 1 kg de:

a) nitrato potásico KNO_3; b) nitrato amónico NH_4NO_3; c) «Ammo-Phos» $(NH_4)_2HPO_4$.

111. Calcular el tanto por ciento (en masa) de cada uno de los elementos en los compuestos: a) $Mg(OH)_2$; b) $Fe(NO_3)_3$; c) H_2SO_4; d) $(NH_4)_2SO_4$.

112. ¿Qué masa del hierro puede obtenerse a partir de 2 g de mena de hierro que contiene 94% (en masa) de Fe_2O_3?

113. A la disolución que contenía 10 g de H_2SO_4 se añadieron 9 g de NaOH. ¿Qué reacción tiene la disolución obtenida?

114. La disolución que contiene 34,0 g de $AgNO_3$ se mezcla con otra conteniendo la misma masa de NaCl. ¿Es que todo el nitrato de plata entrará en reacción? ¿Cuántos gramos de AgCl se han obtenido como resultado de la reacción?

115. Durante la combustión de 3,00 g de antracita se obtuvieron 5,30 l de CO_2 medidos en condiciones normales. ¿Qué porcentaje de carbono (en masa) contiene la antracita?

116. A la disolución que contiene 0,20 moles de $FeCl_3$ se añadieron 0,24 moles de NaOH. ¿Cuántos moles de $Fe(OH)_3$ se forman como resultado de la reacción y cuántos moles de $FeCl_3$ quedan en la disolución?

117. ¿Cuántos litros de gas detonante (las condiciones son normales) se obtienen durante la descomposición de 1 mol de agua por medio de la corriente eléctrica?

118. ¿Qué volumen de acetileno (las condiciones son normales) puede obtenerse por reacción del agua con 0,80 kg de CaC_2?

119. ¿Cuántos gramos de NaCl pueden obtenerse a partir de 265 g de Na_2CO_3?

120. Al dejar pasar sobre el catalizador una mezcla constituida por 10 moles de SO_2 y 15 moles de O_2 se formaron 8 moles de SO_3. ¿Cuántos moles de SO_2 y O_2 no han entrado en reacción?

121. Se mezclaron 7,3 g de HCl con 4,0 g de NH_3. ¿Cuántos gramos de NH_4 se forman? Hallar la masa del gas que queda después de la reacción.

122. ¿Qué volumen del aire se requerirá para quemar 1 m^3 de gas que tiene la siguiente composición de volumen: 50% de H_2, 35% de CH_4, 8% de CO, 2% de C_2H_4 y 5% de impurezas no combustibles. El tanto por ciento (en volumen) del oxígeno en el aire es igual a 21% (en volumen).

123. Al dejar pasar el vapor de agua sobre el carbón incandescente se obtiene el gas de agua que consta de volú-

menes iguales de CO y H_2. ¿Qué volumen del gas de agua (las condiciones son normales) puede obtenerse a partir de 3,0 kg de carbón?

124. Durante el calentamiento el carbonato de calcio se descompone en CaO y CO_2. ¿Qué masa de caliza natural la cual contiene 90% (en masa) de $CaCO_3$ se necesitará para obtener 7,0 g de cal viva?

125. A la disolución que contiene 0,8 g de $AlCl_3$ se añade otra con 5,0 g de KOH. Determinar la masa del precipitado que se forma.

126. A través de la disolución que contenía 7,4 g de hidróxido de calcio se dejó pasar 3,36 l de dióxido de carbono tomado en condiciones normales. Hallar la masa total de las sales formadas como resultado de la reacción.

127. Calcular la masa del hidrato cristalino $Cu(NO_3)_2 \times$ $\times 3H_2O$ obtenido por disolución de 10 g de cobre en ácido nítrico y la subsiguiente evaporación de la disolución.

128. Al tratar 3,90 g de una mezcla de aluminio y su óxido con la disolución de hidróxido de sodio se desprendieron 840 ml de gas medido en condiciones normales. Determinar la composición centesimal (en masa) de la mezcla inicial.

129. 5,10 g de polvo de magnesio parcialmente oxidado fueron tratados con ácido clorhídrico. En este caso se desprendieron 3,74 l de H_2 medidos en condiciones normales. Hallar el tanto por ciento (en masa) de magnesio que contenía la muestra.

130. A partir de 3,4260 g de una muestra pesada de virutas de hierro fundido, después del tratamiento correspondiente, se obtuvieron 0,0998 g de SiO_2. Calcular el contenido centesimal (en masa) de silicio en el hierro fundido analizado.

131. ¿Qué volumen de hidrógeno (las condiciones son normales) se consume para reducir 125 g de MoO_3 a metal?

132. Durante la reacción del ácido clorhídrico con 1,20 g de aleación de magnesio con aluminio se desprendieron 1,42 l de hidrógeno medido a la temperatura de 23°C y la presión de 100,7 kPa. Calcular la composición centesimal (en masa) de la aleación.

133. Para determinar el contenido de NaCl en $NaNO_3$ técnico 2,00 g de este último se disolvieron en agua añadiendo a la disolución obtenida la disolución de $AgNO_3$ en exceso. El precipitado formado se lavó y se secó. La masa del precipitado resultó igual a 0,287 g. Hallar la masa de NaCl contenido en la muestra inicial.

Preguntas para autocontrol

134. La fórmula empírica de la hidrazina es NH_2. ¿Cuál es su fórmula verdadera si la densidad del vapor de este compuesto respecto al aire es igual a 1,1: a) NH_2; b) N_2H_4; c) N_3H_6?

135. La fórmula empírica de un compuesto de carbono con hidrógeno es CH_2. ¿Cuál es la fórmula verdadera de este compuesto si la masa de 1 l de gas es igual a la de 1 l de nitrógeno: a) C_3H_6; b) C_2H_4; c) C_4H_8?

136. ¿Cuál es la fórmula molecular de un compuesto de nitrógeno con oxígeno si la densidad de este gas respecto al hidrógeno es igual a 15: a) NO; b) N_2O; c) NO_2?

137. El metal desplaza 16,8 ml de H_2 del ácido (las condiciones son normales). ¿Qué volumen de N_2 es necesario para combinar esta cantidad de hidrógeno en NH_3: a) 11,2 ml; b) 5,6 ml; c) 8,4 ml?

138. Durante la descomposición de $CaCO_3$ se desprendieron 11,2 l de CO_2. ¿A qué es igual la masa de KOH necesaria para combinar en carbonato el gas desprendido: a) 56 g; b) 112 g; c) 28 g?

139. Determinar la reacción del medio en la disolución después de entrar en interacción 90 g de NaOH con 73 g de HCl: a) neutra; b) ácida; c) alcalina.

2. Clases principales de compuestos inorgánicos

Los compuestos inorgánicos pueden clasificarse tanto por la composición, como por las propiedades (características funcionales). En lo que se refiere a la composición estos compuestos, en primer término, se subdividen en *binarios* (de dos elementos) y de elementos múltiples.

A los compuestos binarios pertenecen, por ejemplo, los compuestos de los elementos con el oxígeno (*óxidos*), con los halógenos (*haluros* o *halogenuros*: fluoruros, cloruros, bromuros y yoduros), con el azufre (*sulfuros*), con el nitrógeno (*nitruros*), con el fósforo (*fosfuros*), con el carbono (*carburos*) y los compuestos de los metales con el hidrógeno (*hidruros*). Las denominaciones de los compuestos binarios se forman de la raíz latina del nombre del elemento más electronegativo añadiéndole el sufijo «uro» (en la palabra «óxido» el sufijo es «ido»)

y el nombre del elemento menos electronegativo tomado con la preposición «de» (o en forma de adjetivo). Así, por ejemplo, Al_2O_3 se lee como óxido de aluminio (pero OF_2 es fluoruro de oxígeno, puesto que flúor es un elemento más electronegativo que el oxígeno); NaCl, cloruro de sodio (o cloruro sódico); CaC_2, carburo de calcio, etc. Si el elemento menos electronegativo puede encontrarse en diferentes estados de oxidación, entonces, entre paréntesis, con cifras romanas se indica su grado de oxidación; por ejemplo, CO, óxido de carbono(II); CO_2, óxido de carbono(IV); $FeCl_3$, cloruro de hierro(III). En lugar del grado de oxidación del átomo menos electronegativo en la denominación del compuesto binario se puede señalar, empleando numerales griegos (mono, di, tri, tetra, penta, hexa), el número de átomos del elemento más electronegativo que entran en la composición del compuesto: por ejemplo, CO se lee como monóxido de carbono; CO_2, dióxido de carbono; $FeCl_3$, tricloruro de hierro; SF_6, hexafluoruro de azufre.

Una excepción de dicha regla la constituyen los compuestos hidrogenados de los no metales que acusan propiedades de ácidos; sus denominaciones se forman ateniéndose a las reglas adoptadas para los ácidos (véase más adelante).

Entre los compuestos de muchos elementos un grupo importante lo forman los *hidróxidos*, o sea, las sustancias en cuya composición entran los grupos hidroxilo OH y que pueden considerarse como compuestos de los óxidos con el agua. A estos compuestos pertenecen tanto las bases (hidróxidos básicos): NaOH, $Ca(OH)_2$, etc., como los ácidos (hidróxidos ácidos): HNO_3, H_2SO_4, etc., así como también las sustancias capaces de manifestar tanto las propiedades ácidas, como las básicas (hidróxidos anfóteros). Las denominaciones de los hidróxidos que acusan propiedades de los ácidos se forman de acuerdo con las reglas establecidas para los ácidos (véase más adelante). Los nombres de los hidróxidos básicos se forman de la palabra «hidróxido» añadiendo el nombre del elemento con la preposición «de», después del cual, en el caso de la necesidad, con las cifras romanas entre paréntesis se indica el grado de oxidación del elemento. Por ejemplo, LiOH, hidróxido de litio; $Fe(OH)_3$, hidróxido de hierro(II).

Por las características funcionales los compuestos inorgánicos se subdividen en clases en dependencia de las funciones características que éstos cumplen en las reacciones químicas. Así, por ejemplo, los óxidos se clasifican en aquellos *que no forman sales* y en aquellos *que las forman*. Estos últimos, a su vez, se dividen en óxidos básicos, ácidos y anfóteros.

Se denominan *básicos* los óxidos que forman sales al reaccionar con ácidos o con óxidos ácidos. A los óxidos básicos

les corresponden las bases. Por ejemplo, al óxido de calcio CaO le corresponde la base hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$; al óxido de cadmio CdO, el hidróxido de cadmio $Cd(OH)_2$.

Se denominan *ácidos* los óxidos que forman sales al reaccionar con bases o con óxidos básicos. Añadiendo de un modo directo o indirecto agua, los óxidos ácidos forman ácidos, por ejemplo, el dióxido de silicio SiO_2 forma el ácido silícico H_2SiO_3; el óxido de nitrógeno(V) N_2O_5, el ácido nítrico HNO_3.

Los óxidos ácidos pueden obtenerse quitando agua a los ácidos correspondientes; por esta razón los mismos reciben también el nombre de anhídridos de ácidos.

Se denominan *anfóteros* los óxidos que forman sales tanto en las reacciones con ácidos, como con bases. A los óxidos anfóteros pertenecen, por ejemplo, ZnO, Al_2O_3, SnO, SnO_2, PbO, Cr_2O_3.

Los óxidos *que no forman sales* no reaccionan ni con ácidos, ni con bases. A éstos pertenecen el óxido de nitrógeno(I) N_2O, el óxido de nitrógeno(II) NO, etc.

Existen unos compuestos de elementos con oxígeno que por su composición pertenecen a la clase de óxidos, pero por su estructura y propiedades son sales. Éstos son los llamados peróxidos.

Se denominan *peróxidos* las sales del peróxido de hidrógeno H_2O_2, por ejemplo, Na_2O_2, CaO_2. La particularidad característica de la estructura de estos compuestos es la presencia en ésta de dos átomos de oxígeno enlazados entre sí (el «puente de oxígeno»): —O—O—.

Una clase importante de compuestos inorgánicos que se destaca por sus características funcionales la constituyen los ácidos. Desde las posiciones de la teoría de la disociación electrolítica a los ácidos pertenecen las sustancias capaces de disociarse en la disolución con la formación de iones hidrógeno. Desde el punto de vista de la teoría protolítica (protónica) de los ácidos y las bases el nombre de ácidos lo llevan las sustancias que pueden ser donadores (dadores) de protones, es decir, son capaces de ceder el ion hidrógeno.

La propiedad característica de los ácidos es su capacidad de reaccionar con bases y con óxidos básicos y anfóteros formándose sales, por ejemplo:

$$2HNO_3 + Cu(OH)_2 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

$$2HCl + CaO = CaCl_2 + H_2O$$

$$H_2SO_4 + ZnO = ZnSO_4 + H_2O$$

Según la presencia de oxígeno en su composición los ácidos se dividen en *oxácidos*, o sea, aquellos que contienen

oxígeno (por ejemplo, H_2SO_4, HNO_3) e *hidrácidos*, o sea, aquellos que no lo contienen (por ejemplo, HBr, H_2S). Por el número de átomos de hidrógeno contenidos en la molécula del ácido y susceptibles de sustituirse por los átomos de metal se diferencian ácidos monobásicos (por ejemplo, cloruro de hidrógeno HCl, ácido nitroso HNO_2), dibásicos (ácido sulfuroso H_2SO_3, ácido carbónico H_2CO_3), tribásicos (ácido ortofosfórico H_3PO_4), etc. Otro nombre para estos ácidos es monopróticos, dipróticos, etc.

Las denominaciones de los ácidos derivan del elemento que forma el ácido. Cuando se trata de los hidrácidos, al nombre del elemento (o del grupo de elementos, por ejemplo, CN) que forma el ácido se añade el sufijo *«hídrico»*, por ejemplo: HF, ácido fluorhídrico; H_2S, ácido sulfhídrico; HCN, ácido cianhídrico.

Los nombres de los oxácidos dependen del grado de oxidación del elemento formador del ácido. Cuando un elemento forma dos oxácidos, el derivado del óxido superior lleva el sufijo «ico», y el correspondiente al óxido inferior, el sufijo «oso», por ejemplo: HNO_3, ácido nítrico; HNO_2, ácido nitroso; H_2SO_4, ácido sulfúrico; H_2SO_3, ácido sulfuroso. Cuando los oxácidos de un elemento son más de dos, entonces se recurre, además, a los prefijos «hipo» y «per» para designar el grado de oxidación inferior y superior, respectivamente, dejando los sufijos «ico» y «oso» para indicar los grados de oxidación intermedios. De ejemplo característico para explicar lo expuesto pueden servir los oxácidos del cloro: HClO, ácido hipocloroso; $HClO_2$, ácido cloroso; $HClO_3$, ácido clórico; $HClO_4$, ácido perclórico.

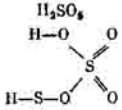
Si un elemento, encontrándose en un mismo grado de oxidación, forma varios ácidos cada uno de los cuales contiene un solo átomo del elemento dado en la molécula (por ejemplo, HPO_3 y H_3PO_4), a la denominación del ácido que contiene el menor número de átomos de oxígeno se añade el prefijo «meta», y el nombre del ácido con el mayor número de átomos de oxígeno recibe el prefijo «orto» (HPO_3, ácido metafosfórico; H_3PO_4, ácido ortofosfórico).

Si la molécula del ácido contiene dos átomos del elemento formador de dicho ácido, entonces, delante de su denominación se pone el prefijo numeral *«di»*, por ejemplo: $H_4P_2O_7$, ácido difosfórico; $H_2S_2O_7$, ácido disulfúrico*.

Los ácidos que contienen en su composición el grupo de átomos —O—O— pueden considerarse como derivados del

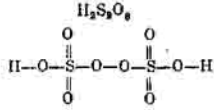
* Para estos ácidos se emplean también los nombres de ácido pirofosfórico y ácido pirosulfúrico, respectivamente (*N. de la T.*).

peróxido de hidrógeno. Dichos ácidos llevan el nombre de *peroxtácidos* (o, simplemente, *perácidos*). En el caso de necesidad, después del prefijo «peroxi» se añade otro prefijo numeral indicando el número de átomos del elemento formador de ácido que entran en la composición de la molécula, por ejemplo:



H_2SO_5

Ácido peroxisulfúrico



$H_2S_2O_8$

Ácido peroxidisulfúrico

Otra clase importante de los compuestos inorgánicos que se caracteriza por las propiedades comunes la forman las *bases*. De acuerdo con la teoría de la disociación electrolítica a esta clase pertenecen sustancias capaces de disociarse en la disolución formando iones hidroxilo, es decir, hidróxidos básicos.

La propiedad característica de las bases es su capacidad de reaccionar con ácidos, así como con óxidos ácidos o anfóteros, dando lugar a la formación de sales, por ejemplo:

$$KOH + HCl = KCl + H_2O$$

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$$

$$2NaOH + Al_2O_3 = 2NaAlO_2 + H_2O$$

Desde el punto de vista de la teoría protolítica (protónica) se consideran como bases las sustancias que pueden ser aceptores de protones, es decir, son susceptibles de aceptar el ion hidrógeno. Partiendo de estas posiciones se deben incluir entre las bases no sólo los hidróxidos básicos, sino también algunas otras sustancias, por ejemplo, amoníaco cuya molécula puede aceptar el protón formando el ion amonio:

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

En efecto, el amoníaco, a semejanza de los hidróxidos básicos es capaz de reaccionar con ácidos formando sales:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Según sea el número de protones que pueden unirse a la base se diferencian bases monácidas (por ejemplo, LiOH, KOH, NH_3), diácidas [$Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_2$], etc.

Los *hidróxidos anfóteros* son capaces de disociarse en las disoluciones acuosas por el tipo de ácidos (con la formación de cationes hidrógeno) y por el tipo de bases (con la formación de aniones hidroxilo): éstos pueden ser tanto dadores como aceptores de protones. Ésta es la razón de que los hidróxidos

anfóteros forman sales al reaccionar con ácidos, por una parte, y con bases, por otra. En las reacciones con ácidos dichos hidróxidos acusan las propiedades básicas, y en las reacciones con bases, las propiedades de ácidos:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$
$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

A los hidróxidos anfóteros pertenecen, por ejemplo, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$.

Las *sales* pueden considerarse como productos de sustitución total o parcial de los átomos de hidrógeno en la molécula de ácido por los átomos de metal, o bien, como productos de sustitución total o parcial de los grupos hidroxilo en la molécula de hidróxido básico por los radicales ácidos. Durante la plena sustitución de los átomos de hidrógeno en la molécula de ácido se forman *sales normales*, y si la sustitución no es total se forman *sales ácidas*. Las sales ácidas se forman por los ácidos polibásicos.

Cuando la sustitución de los grupos hidroxilo por los radicales ácidos en la molécula de un hidróxido básico es parcial se forman *sales básicas*. Las sales básicas pueden formarse tan sólo por los hidróxidos poliácidos.

Las sales ácidas se producen en aquellos casos en que durante la reacción de los ácidos con bases la cantidad de base tomada es insuficiente para formar la sal normal, por ejemplo:

$$H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$$

Las sales básicas se forman en los casos en que la cantidad tomada de ácido es insuficiente para formar la sal normal, por ejemplo:

$$Fe(OH)_3 + H_2SO_4 = FeOHSO_4 + 2H_2O$$

En las denominaciones de las sales debe figurar tanto el nombre del anión del ácido correspondiente, como el del catión (este último se agrega mediante la preposición «de» o en forma de adjetivo, por ejemplo, cloruro sódico, sulfato de cobre, etc.). El grado de oxidación del metal que forma el catión se indica, en el caso de necesidad, con cifras romanas entre paréntesis o por medio del sufijo correspondiente, por ejemplo: FeS, sulfuro de hierro(II), o bien, sulfuro ferroso.

Los nombres de las sales de los hidrácidos se forman sustituyendo el sufijo «hídrico» en las denominaciones de los ácidos correspondientes por el sufijo «uro». Por ejemplo, las sales NaBr, PbS, KCN se denominan bromuro de sodio, sulfuro de plomo y cianuro potásico, respectivamente.

Los nombres de los aniones de los oxácidos derivan de los de los ácidos correspondientes sustituyendo los sufijos

«ico» por «ato» y «oso» por «ito» (debe tenerse en cuenta que los prefijos de los ácidos no sufren alteración). Por ejemplo, las sales del ácido sulfúrico se denominan sulfatos; del crómico, cromatos; del sulfuroso, sulfitos; del nitroso, nitritos; del hipocloroso HOCl, hipocloritos, etc.

Si la molécula del ácido contiene dos átomos del elemento formador del ácido, entonces, al nombre del anión se le añade el prefijo numeral *di*. Por ejemplo, las sales del ácido disulfúrico $H_2S_2O_7$ se denominan disulfatos; las del ácido difosfórico $H_4P_2O_7$, difosfatos.

Los nombres de los aniones de los peroxiácidos se forman añadiendo el prefijo *peroxi*. De este modo, las sales del ácido peroxisulfúrico H_2SO_5 se denominan peroxisulfatos, y las del ácido peroxidisulfúrico $H_2S_2O_8$, peroxidisulfatos.

En el Apéndice (tabla 4) se dan los nombres de los ácidos más importantes y de sus sales.

Las denominaciones de las sales ácidas se forman de la misma manera que las de las normales, pero en este caso se añade el prefijo *hidro* que indica la presencia de átomos no sustituidos de hidrógeno, con la particularidad de que el número de dichos átomos no sustituidos se designa con los numerales griegos (di, tri, etc.). Por ejemplo, $Ba(HCO_3)_2$ es hidrocarbonato de bario; NaH_2AsO_4, dihidroortoarseniato de sodio; LiHS, hidrosulfuro de litio.

Los nombres de las sales básicas también se forman a semejanza de los de las sales normales, pero añadiendo en este caso el prefijo *hidroxi* (que indica la presencia de grupos hidroxilo no sustituidos), o la palabra *básico*. Así, por ejemplo, la sal FeOHCl lleva el nombre de hidroxicloruro de hierro(II) o de cloruro básico de hierro(II); $(NiOH)_2SO_4$ es hidroxisulfato de níquel(II) o sulfato básico de níquel(II); $Al(OH)_2NO_3$, dihidroxinitrato de aluminio.

En algunos casos la formación de la sal básica viene acompañada del desprendimiento de agua, por ejemplo:

$$Bi(OH)_2Cl = BiOCl + H_2O$$

Las sales que se producen en este caso (*oxisales*) no contienen grupos hidroxilo, pero conservan las propiedades de las sales básicas, en particular, la capacidad de reaccionar con ácidos formando sales normales:

$$BiOCl + 2HCl = BiCl_3 + H_2O$$

Las denominaciones de los cationes que contienen oxígeno y que entran en la composición de las oxisales (BiO^+, SbO^+, UO_2^{2+}, etc.) se forman de la raíz latina del nombre del metal añadiendo el sufijo *ilo*: BiO^+, bismutilo; SbO^+, estibilo

(o antimonilo); UO_2^{2+}, uranilo. En correspondencia con lo expuesto, BiOCl lleva el nombre de cloruro de bismutilo, $UO_2(NO_3)_2$, nitrato de uranilo, etc.

Problemas

140. Escribir las fórmulas de los anhídridos de los ácidos indicados: H_2SO_4; H_3BO_3, $H_4P_2O_7$; HOCl; $HMnO_4$.
141. Escribir las fórmulas de los óxidos correspondientes a los hidróxidos indicados: H_2SiO_3, $Cu(OH)_2$, H_3AsO_4, H_2WO_4, $Fe(OH)_3$.
142. Ajustar las ecuaciones de las reacciones con cuya ayuda pueden llevarse a cabo las transformaciones indicadas:

$$Ba \rightarrow BaO \rightarrow BaCl_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaSO_4$$

$$Mg \rightarrow MgSO_3 \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow MgO \rightarrow MgCl_2$$

143. Escribir las ecuaciones de las reacciones con cuya ayuda se pueden llevar a cabo las siguientes transformaciones:

$Zn \rightarrow K_2ZnO_2$; $S \rightarrow H_2SO_3$

$NH_3 \rightarrow HNO_3$; $Cu \rightarrow CuS$

144. ¿Cuáles de los gases mencionados entran en reacción química con una disolución de álcali: HCl, H_2S, NO_2, N_2, Cl_2, CH_4, SO_2, NH_3? Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes.
145. ¿Qué sales se pueden obtener disponiendo de $CuSO_4$, $AgNO_3$, K_3PO_4, $BaCl_2$? Escribir las ecuaciones de las reacciones y nombrar las sales obtenidas.
146. Nombrar los siguientes compuestos: K_2O_2, MnO_2, BaO_2, MnO, CrO_3, V_2O_5.
147. ¿De qué modo se demuestra el carácter anfótero de ZnO, Al_2O_3, $Sn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$?
148. ¿Se pueden realizar en las disoluciones las reacciones señaladas a continuación?

$$CuSO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + CuCl_2$$

$$FeS + K_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + K_2S$$

$$AgCl + KNO_3 \rightarrow AgNO_3 + KCl$$

Dar una respuesta motivada.

149. ¿Es posible obtener una disolución que contenga simultáneamente: a) $Ba(OH)_2$ y HCl; b) $CaCl_2$ y Na_2CO_3; c) NaCl y $AgNO_3$; d) KCl y $NaNO_3$? Señalar cuáles de las combinaciones son imposibles y por qué.
150. ¿Cuáles de los ácidos enumerados forman sales ácidas: HI, H_2Se, H_2SeO_3, $H_2C_2O_4$, CH_3COOH?
151. ¿Qué ácidos pueden obtenerse por reacción directa de los óxidos con el agua: P_2O_5, CO_2, N_2O_5, NO_2, SO_3?

152. ¿Con cuáles de las sustancias enumeradas a continuación reaccionará el ácido clorhídrico: N_2O_5, $Zn(OH)_2$, CaO, $AgNO_3$, H_3PO_4, H_2SO_4? Ajustar las ecuaciones de las reacciones.

153. ¿Cuáles de las sustancias señaladas reaccionan con el hidróxido de sodio: HNO_3, CaO, CO_2, $CuSO_4$, $Cd(OH)_2$, P_2O_5? Ajustar las ecuaciones de las reacciones.

154. Escribir las ecuaciones de las reacciones que ponen de manifiesto las propiedades principales de FeO, Cs_2O, HgO, Bi_2O_3.

155. Escribir las ecuaciones de las reacciones que demuestran el carácter ácido de SeO_2, SO_3, Mn_2O_7, P_2O_5, CrO_3.

156. Ajustar las ecuaciones de las reacciones de obtención del cloruro de magnesio: a) por acción de un ácido sobre un metal; b) por acción de un ácido sobre una base; c) por acción de una sal sobre otra sal.

157. Ajustar las ecuaciones de las reacciones entre los ácidos y las bases que dan lugar a la formación de las sales: $NaNO_3$, $NaHSO_4$, Na_2HPO_4, K_2S, $Fe_2(SO_4)_3$.

158. ¿Qué sustancias pueden obtenerse al reaccionar un ácido con una sal? ¿Un ácido con una base? ¿Una sal con otra sal? Aducir ejemplos de las reacciones.

159. Calcular las fórmulas de las sales normales y ácidas del potasio y del calcio formadas: a) por el ácido carbónico; b) por el ácido arsenioso.

160. Nombrar las sales: $SbONO_3$, $[Fe(OH)_2]_2CrO_4$, $(AlOH)SO_4$, $Cd(HS)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$.

161. ¿En las reacciones de qué sustancias pueden obtenerse el dihidroortoantimoniato de sodio, el metacromito de sodio, el hidroortoarseniato de potasio y el hidroxisulfato de aluminio (sulfato básico de aluminio)? Ajustar las ecuaciones de las reacciones.

162. Escribir las ecuaciones de las reacciones de formación de $Mg_3P_2O_7$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg(ClO_4)_2$, $Ba(NO_3)_2$ como resultado de la interacción: a) de los óxidos básico y ácido; b) de una base y un óxido ácido; c) de un óxido básico y un ácido; d) de una base y un ácido.

163. Escribir las ecuaciones de las reacciones con cuya ayuda, en el laboratorio, se pueden obtener las siguientes sustancias: a) el cloruro de hidrógeno; b) el sulfuro de plomo; c) el sulfato de bario; d) el ortofosfato de plata; e) el hidróxido de hierro(III); f) el nitrato de cobre(II).

164. Nombrar las sales: a) $Zn(NO_3)_2$; b) NaH_2SbO_4; c) $K_2H_2P_2O_7$; d) $Al(OH)_2NO_3$; e) $CaCrO_4$; f) K_3AsO_4; g) $Na_2Cr_2O_7$; h) $Ba(HSO_3)_2$; i) $CrOHSO_4$; j) $(CuOH)_2CO_3$; k) NaHS.

Preguntas para autocontrol

165. ¿Cuáles de los hidróxidos señalados pueden producir sales básicas: a) $Cu(OH)_2$; b) $Ca(OH)_2$; c) LiOH; d) $Al(OH)_3$; e) KOH?

166. ¿Anhídrido de qué ácido es P_2O_5: a) del ácido fosforoso; b) del ácido difosfórico; c) del ácido ortofosfórico?

167. ¿Anhídrido de qué ácido puede considerarse Cl_2O_7: a) del ácido perclórico; b) del ácido clórico; c) del ácido hipocloroso?

168. ¿Cuáles de los compuestos citados pertenecen a los peróxidos: a) NO_2; b) K_2O_2; c) BaO_2; d) MnO_2?

169. En la reacción de neutralización del hidróxido de potasio con el ácido ortoarsénico la masa equivalente de este último resultó ser igual a 142 g/mol. ¿Qué sal se formó en este caso: a) ortoarseniato de potasio; b) hidroortoarseniato de potasio; c) dihidroortoarseniato de potasio?

170. ¿Qué fórmula corresponde al ácido mangánico: a) $HMnO_4$; b) H_4MnO_4; c) H_3MnO_4?

171. ¿Cuál de las fórmulas corresponde al clorato de bario: a) $BaCl_2$; b) $Ba(OCl)_2$; c) $Ba(ClO_3)_2$; d) $Ba(ClO_4)_2$?

172. ¿Qué nombre corresponde a la sal $(CuOH)_2CO_3$: a) hidrocarbonato de cobre; b) hidroxicarbonato de cobre(II); c) dihidroxicarbonato de cobre(II)?

173. ¿Qué sal se forma durante la reacción de 1 mol de hidróxido de cinc y 2 moles de ácido ortofosfórico: a) ortofosfato de cinc; b) dihidroortofosfato de cinc; c) hidroxiortofosfato de cinc (ortofosfato básico de cinc); d) hidroortofosfato de cinc?

174. ¿Qué reacción conducirá a la obtención de una sal normal a partir del cloruro básico de magnesio: a) $MgOHCl + NaOH$; b) $MgOHClO_3 + NaOH$; c) $MgOHClO_3 + HCl$; d) $MgOHCl + HCl$?

3. Estructura del átomo. Radiactividad

1. Estructura electrónica de los átomos. Propiedades de los elementos en función de la estructura de sus átomos

Durante la solución de los problemas relacionados con la estructura electrónica de los átomos se debe partir del hecho de que cualquier estado estable del electrón en el átomo viene carac-

terizado por los valores determinados de los números cuánticos n, l, m y s. El estado del electrón en el átomo que corresponde a los valores determinados de los números cuánticos n, l y m se denomina *orbital electrónico atómico*.

Cada orbital atómico (OA) se caracteriza por una distribución determinada, en el espacio, de la función de onda ψ cuyo cuadrado determina la probabilidad de detectar el electrón en la región correspondiente del espacio. Los orbitales atómicos a los cuales corresponden los valores de l iguales a 0; 1; 2 y 3 se denominan orbitales s, p, d y f, respectivamente. En los esquemas gráficos de la estructura electrónica de los

átomos cada orbital se designa con el símbolo

De conformidad con el **principio de exclusión de Pauli**, en el átomo no pueden existir los electrones que se caracterizan por los conjuntos iguales de los números cuánticos. De lo expuesto se infiere que cada orbital atómico puede estar ocupado no más que por dos electrones, con la particularidad de que los números cuánticos de espín deben ser diferentes lo que, en

forma simbólica, se designa como

Al estado estable (no excitado) de un átomo multielectrónico le corresponde tal distribución de los electrones por los orbitales atómicos para la cual la energía del átomo es mínima. Esta es la causa de que los orbitales atómicos se completan en orden de incremento consecutivo de sus energías (¡en este caso no debe infringirse el principio de exclusión de Pauli!). El orden en que los electrones llenan los orbitales atómicos se determina **por las reglas de Klechkovski** las cuales toman en consideración la dependencia de la energía del orbital respecto a los valores tanto del número cuántico principal (n), como del número cuántico orbital (l). De acuerdo con estas reglas los orbitales atómicos se llenan de electrones en orden del aumento consecutivo de la suma $n + l$ (**la 1ª regla de Klechkovski**), y para valores iguales de esta suma, en orden del incremento consecutivo del número cuántico principal n (**la 2ª regla de Klechkovski**).

Ejemplo 1. ¿Qué subnivel se llena de electrones en el átomo después de haberse completado el subnivel $4p$?

Solución. Al subnivel $4p$ le corresponde la suma de $n + l$ igual a $4 + 1 = 5$. Por la misma suma de $n + l$ se caracterizan los subniveles $3d$ $(3 + 2 = 5)$ y $5s$ $(5 +$

$+ 0 = 5$). Sin embargo, al estado $3d$ le corresponde un valor de n ($n = 3$) menor que al estado $4p$; en consecuencia, el subnivel $3d$ se completará antes que el subnivel $4p$. Por consiguiente, después de haberse completado el subnivel $4p$ se llenará el subnivel $5s$ al cual corresponde un valor de n en una unidad mayor ($n = 5$).

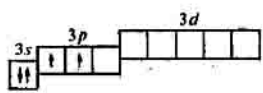
Ejemplo 2. ¿Qué subnivel se llenará después del subnivel $4s$?

Solución. Al subnivel $4s$ le corresponde la suma de $n + l = 4 + 0 = 4$. Por la misma suma de $n + l$ se caracteriza el subnivel $3p$, pero la completación de este subnivel precede a la del subnivel $4s$, por cuanto a este último le corresponde un valor mayor del número cuántico principal. A raíz de ello, después del subnivel $4s$ se completará el subnivel con la suma de $n + l = 5$, con la particularidad de que de todas las combinaciones posibles de $n + l$ correspondientes a esta suma ($n = 3$, $l = 2$, $n = 4$, $l = 1$; $n = 5$, $l = 0$) se realizará como primera la combinación con el valor mínimo del número cuántico principal, es decir, tras el subnivel $4s$ se llenará el subnivel $3d$.

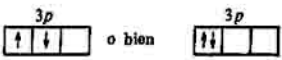
La disposición de los electrones por los orbitales atómicos dentro de los límites de un subnivel energético se determina por la **regla de Hund**, de acuerdo con la cual a la energía mínima del átomo le corresponde tal distribución de los electrones por los orbitales atómicos del subnivel dado para la cual el valor absoluto del espín total del átomo es máximo; para cualquier otra disposición de los electrones el átomo se encontrará en estado de excitación, es decir, se caracterizará por una energía más alta.

Ejemplo 3. Componer la fórmula electrónica del átomo de silicio y el esquema gráfico de completación por los electrones de los orbitales de valencia de este átomo en los estados normal y excitado.

Solución. Componemos la fórmula electrónica del átomo de silicio. Esta es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. En este átomo los orbitales de valencia son los de la capa electrónica exterior (tercera), es decir, $3s$, $3p$ y los orbitales no completos, $3d$. Desde el punto de vista gráfico el esquema de completación por los electrones de estos orbitales tiene el siguiente aspecto:

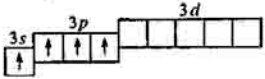


Aquí, la distribución de los electrones en el subnivel $3p$ se muestra en correspondencia con la regla de Hund: el espín total del átomo tiene en este caso el valor máximo (1). Otras distribuciones posibles de los electrones en el subnivel $3p$, por ejemplo



corresponden al valor cero del espín total del átomo y, por consiguiente, al estado de excitación del átomo.

Con el consumo de cierta energía uno de los electrones $3s$ del átomo de silicio puede trasladarse al orbital vacante $3p$; en este caso la energía del átomo crece, de modo que la configuración electrónica que aparece ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$) también corresponde a uno de los estados posibles de excitación del silicio:



Se llaman *análogos electrónicos* los elementos en los cuales los electrones valencia están dispuestos en los orbitales que se describen por una fórmula común para todos los elementos. En el sistema periódico de los elementos los análogos electrónicos entran en la composición de un mismo subgrupo.

Ejemplo 4. ¿Por qué razón el cloro y el manganeso se disponen en un mismo grupo del sistema periódico de los elementos? ¿Por qué éstos se disponen en diferentes subgrupos?

Solución. Las configuraciones electrónicas de los átomos son:

Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; Mn $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

Los electrones valencia del cloro son $3s^2 3p^5$, y del manganeso, $3d^5 4s^2$; de este modo, dichos elementos no son análogos electrónicos y no deben disponerse en un mismo subgrupo. Sin embargo, en los orbitales de valencia de los átomos de estos elementos se encuentra igual número de electrones, a saber, 7. Por eso, ambos elementos se disponen en un mismo grupo, el séptimo, del sistema periódico, pero en diferentes subgrupos.

Se llama *energía de ionización* la energía que se debe invertir para arrancar el electrón al átomo transformando a este último en un ion cargado positivamente. La energía de ioni-

zación se expresa, generalmente, en electronvoltios (eV)*.

La energía de ionización puede determinarse bombardeando los átomos con los electrones acelerados en el campo eléctrico. La diferencia de potencial mínima a la cual la velocidad del electrón llega a ser suficiente para la ionización de los átomos se denomina *potencial de ionización* de los átomos del elemento dado. El potencial de ionización (I) expresado en voltios (V) es numéricamente igual a la energía de ionización (E) expresada en electronvoltios.

Al invertir suficiente energía es posible eliminar del átomo dos, tres y más electrones. El primer potencial de ionización corresponde a la energía de desprendimiento del primer electrón; el segundo, a la de desprendimiento del segundo electrón, etc.

A medida del desprendimiento consecutivo de los electrones a partir del átomo la carga positiva del ion que se forma incrementa. Esta es la razón de que para hacer desprenderse cada subsiguiente electrón se requiere mayor consumo de energía, de modo que los potenciales consecutivos de ionización del átomo (I_1, I_2, I_3 . . .) incrementan. Este hecho se pone evidente en el ejemplo de los átomos de berilio, boro y carbono:

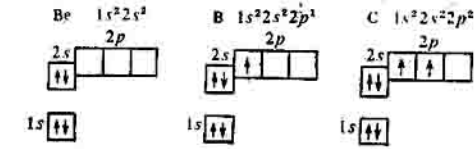
	Be	B	C
I_1	9,3	8,3	11,3
I_2	18,2	25,2	24,4
I_3	253,9	37,9	47,9

El potencial de ionización se acrecienta con especial brusquedad al arrancar un electrón con el número cuántico principal menor que el del electrón antecedente. Así, en el caso del berilio Be ($1s^22s^2$) la diferencia entre I_1 e I_2 es mucho menor que entre I_2 e I_3. Esta circunstancia está relacionada con el mayor gasto de energía para la separación del tercer electrón el cual, a diferencia de los dos anteriores, se encuentra a una distancia más próxima del núcleo.

En igualdad de las demás condiciones el potencial de ionización es tanto mayor cuanto mayor es la carga del núcleo y menor el radio del átomo o del ion. Desde este punto de vista, en el período, con el crecimiento de la carga del núcleo, debe observarse la tendencia al aumento del potencial de ionización (durante el desprendimiento del electrón con el mismo número cuántico principal). En efecto, los valores de I_1 e I_2 para Be son menores que los valores correspondientes para C.

* 1 eV corresponde a la energía de ionización de 96,48 kJ/mol.

Pero el potencial de ionización depende, además, de la configuración electrónica del átomo o del ion. En particular, los subniveles llenos por completo o a la mitad acusan una estabilidad elevada. De la comparación de las configuraciones electrónicas de los átomos examinados



se infiere que la configuración electrónica más estable es la del átomo de Be (el subnivel $2s$ lleno por completo); por lo tanto, en su ionización se invierte una energía elevada. Tratándose del boro, a pesar del crecimiento de la carga del núcleo, el desprendimiento del electrón $2p$ requiere menor gasto de energía que el del electrón $2s$ del átomo de berilio.

Problemas

175. ¿Cuántos valores del número cuántico magnético son posibles para los electrones del subnivel de energía cuyo número cuántico orbital es $l = 2$? $l = 3$?
176. ¿Qué cantidad máxima de electrones puede contener el átomo en una capa electrónica cuyo número cuántico principal $n = 4$?
177. Determinar basándose en la regla de Klechkovski la secuencia de completación de los orbitales electrónicos que se caracterizan por la suma de $n + l$: a) igual a 5; b) igual a 6; c) igual a 7.
178. Señalar el número atómico del elemento para el cual: a) termina la completación por los electrones de los orbitales $4d$; b) comienza la completación del subnivel $4p$.
179. ¿Qué subnivel se llena en los átomos después del $5s$?
180. ¿En qué elemento comienza a llenarse el subnivel $4f$? ¿En qué elemento finaliza la completación de este subnivel?
181. ¿Qué subnivel se llena en los átomos después de haber terminado la completación del subnivel $5p$? ¿Después de haber terminado la completación del subnivel $5d$?
182. Escribir las fórmulas electrónicas de los átomos de los elementos con la carga del núcleo igual a: a) 8; b) 13; c) 18; d) 23; e) 53; f) 63; g) 83. Trazar esquemas gráficas de la completación de los orbitales de valencia de estos átomos por los electrones.

183. Entre las configuraciones electrónicas citadas a continuación indicar las imposibles y explicar la causa de la imposibilidad de su realización: a) $1p^3$; b) $3p^6$; c) $3s^2$; d) $2s^2$; e) $2d^5$; f) $5d^2$; g) $3f^{12}$; h) $2p^4$; i) $3p^7$.

184. ¿Cuántos orbitales $3d$ vacantes tienen los átomos excitados de: a) Cl; b) V; c) Mn?

185. ¿Cuántos electrones no apareados contienen los átomos no excitados de: a) B; b) S; c) As; d) Cr; e) Hg; f) Eu?

186. Componer esquemas electrónicos gráficos de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+}. ¿Con qué se puede explicar la especial estabilidad de la configuración electrónica del ion Fe^{3+}?

187. Señalar las particularidades de las configuraciones electrónicas de los átomos de cobre y de cromo. ¿Cuántos electrones $4s$ contienen los átomos no excitados de estos elementos?

188. La estructura de la capa electrónica de valencia del átomo de un elemento se expresa por la fórmula: a) $5s^25p^4$; b) $3d^54s^1$. Determinar el número atómico y el nombre del elemento.

189. La estructura electrónica del átomo se define por la fórmula $1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2$. ¿Qué elemento es éste?

190. Escribir las fórmulas electrónicas de los iones: a) Sn^{2+}; b) Sn^{4+}; c) Mn^{2+}; d) Cu^{2+}; e) Cr^{3+}; f) S^{2-}.

191. ¿En los elementos de qué períodos los electrones de la capa externa se caracterizan por el valor de $n + l = 5$?

192. Enumerar los análogos electrónicos entre los elementos del grupo VI del sistema periódico de los elementos. Escribir en forma general las fórmulas electrónicas de los subniveles electrónicos de valencia de los átomos de estos elementos.

193. ¿En qué se funda el hecho de que el cromo y el azufre, el fósforo y el vanadio se dispongan en un mismo grupo del sistema periódico? ¿Por qué se alojan en diferentes subgrupos?

194. ¿Por qué el cobre tiene menor volumen atómico que el potasio dispuesto en el mismo grupo y en el mismo período?

195. Para el átomo de carbono los valores de los potenciales de ionización consecutivos constituyen (en V): $I_1 = 11{,}3$; $I_2 = 24{,}4$; $I_3 = 47{,}9$; $I_4 = 64$; $I_5 = 392$. Explicar: a) el curso de variación de los potenciales de ionización; b) a qué se debe el salto brusco durante la transición desde I_4 hacia I_5.

196. Las energías de ionización de los átomos de los gases nobles constituyen (en eV): para He, 24,6; Ne, 21,6;

Ar, 15,8; Kr, 14,0; Xe, 12,1; Rn, 10,8. Explicar el curso de variación de la energía de ionización en este subgrupo.

197. Los valores de los primeros potenciales de ionización de los elementos del I grupo del sistema periódico de los elementos son iguales, respectivamente, a (en V): 5,4 para Li; 3,9 para Cs; 7,7 para Cu; 9,2 para Ag. Indicar: a) en los elementos de qué subgrupo del I grupo las propiedades metálicas se expresan más ostensiblemente; b) con qué se puede explicar el diferente curso de variación de los valores de los potenciales de ionización en los subgrupos.

198. ¿Es igual la energía de ionización del átomo de cesio y del átomo de litio en el cual el electrón valencia está excitado previamente al subnivel 6*s*? Argumentar la respuesta.

199. ¿Cómo varía con el aumento del número atómico el valor del primer potencial de ionización para los elementos del segundo período? ¿Cómo se puede explicar que el primer potencial de ionización del átomo de Be es mayor que el de los átomos de Li y B?

200. Explicar el curso de variación de la energía de ionización (en eV) en la serie Mg — Al — Si:

	Mg	Al	Si
I_1	7,6	6,0	8,2
I_2	15,0	18,8	16,3
I_3	80,1	28,4	33,5

Preguntas para autocontrol

201. ¿Cuál es el sentido físico de los orbitales atómicos que se suelen representar así:

a) superficie de igual densidad electrónica dentro de la cual se encierra una parte arbitraria de la nube electrónica; b) trayectoria del movimiento del electrón; c) superficie dentro de la cual está encerrada la nube electrónica; d) superficie de igual densidad electrónica dentro de la cual está comprendida una parte determinada de la nube electrónica?

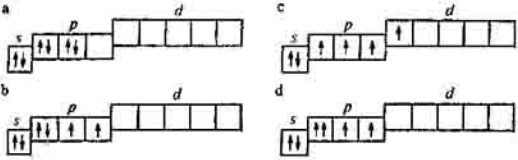
202. ¿Cómo depende la energía del electrón en un átomo multielectrónico del número cuántico orbital siendo constante el valor del número cuántico principal: a) au-

menta con el incremento de l; b) disminuye con el incremento de l; c) queda invariable?
Debido a que: 1) las dimensiones de la nube electrónica se determinan tan sólo por el valor del número cuántico principal (n); 2) para un mismo valor de n los electrones con el mayor valor de l se apantallan más completamente por los electrones internos; 3) con el aumento de l crece el grado de degeneración del subnivel.

203. ¿Cómo varían los valores de los primeros potenciales de ionización en la serie de los elementos Li, Be, B, C, N, O, F, Ne: a) aumentan; b) disminuyen; c) varían de un modo irregular, pero tienen la tendencia al incremento?

204. ¿Para cuál de los átomos el primer potencial de ionización es más alto, para el berilio o para el boro: a) para Be; b) para B?
Debido a que: 1) durante la transición del Be al B aumenta la carga del núcleo; 2) las configuraciones electrónicas con el subnivel lleno por completo poseen estabilidad elevada; 3) durante la transición del Be al B disminuyen las dimensiones del átomo.

205. ¿Cuál de las configuraciones electrónicas representadas del estado normal del átomo resulta correcta:



Debido a que: 1) en los casos ... resulta infringida la regla de Hund; 2) en los casos ... resulta infringido el principio de exclusión de Pauli; c) en los casos ... la energía del átomo no es mínima.

2. Estructura de los núcleos atómicos. Radiactividad. Reacciones nucleares

Los símbolos químicos insertados en este apartado no designan los átomos de los elementos, sino sus núcleos. El índice inferior señala la carga del núcleo que coincide numéricamente con el número del elemento en el sistema periódico de los elementos, y el superior, indica el número de masa A que representa la suma $Z + N$, donde Z es el número de protones (p) en el núcleo

que determina la carga del núcleo, y N, el número de neutrones (n) en el núcleo. Los núcleos de todos los átomos del elemento dado tienen igual carga, es decir, contienen el mismo número de protones; el número de neutrones puede ser distinto.

Los átomos que poseen una misma carga del núcleo, pero números de masa diferentes se denominan *isótopos* (por ejemplo, $^{35}_{17}Cl$ y $^{37}_{17}Cl$.

Los átomos que tienen iguales números de masa, pero un número distinto de protones en el núcleo se denominan *isóbaros* (por ejemplo, $^{40}_{19}K$ y $^{40}_{20}Ca$).

Ejemplo 1. El símbolo del isótopo del elemento es $^{238}_{92}E$. Señalar: a) el nombre del elemento; b) el número de neutrones y protones contenidos en el núcleo; c) el número de electrones contenidos en la envoltura electrónica del átomo.

Solución. La carga del núcleo del átomo del elemento incógnito 92 coincide numéricamente con el número del elemento en el sistema periódico. El elemento № 92 es uranio y su símbolo es U.

El número de neutrones en el núcleo dado $N = A - Z = 238 - 92 = 146$.

El número de electrones en el átomo es igual a la carga del núcleo; en el caso dado el número de electrones es igual a 92.

Se llama *radiactividad* la transmutación espontánea del isótopo inestable de un elemento químico en isótopo de otro elemento que viene acompañada con la emisión de partículas elementales o de núcleos.

Lleva el nombre de *período de semidesintegracion* ($T_{1/2}$) el tiempo en que se desintegra la mitad de la cantidad inicial del isótopo radiactivo. En el curso del primer período de semidesintegración se desintegra la mitad del número inicial de núcleos del isótopo N_0 y quedan $1/2N_0 = 2^{-1} N_0$ núcleos. En el curso del segundo período se desintegra la mitad de $2^{-1}N_0$ y quedan $1/2 \cdot 2^{-1}N_0 = 2^{-2}N_0$ núcleos, etc. Para el final del n-ésimo período de semidesintegración quedan $2^{-n}N_0$ núcleos del isótopo inicial. Una expresión análoga es válida para la masa (m) del isótopo no desintegrado: $m = 2^{-n}m_0$, donde m_0 es la masa inicial del isótopo.

Ejemplo 2. El período de semidesintegración de cierto isótopo radiactivo es igual a 3 horas. ¿Qué masa de éste quedará sin desintegrarse al cabo de 18 horas si su masa inicial constituía 200 g?

Solución. Durante el tiempo de almacenamiento del isótopo radiactivo pasaron $18/3 = 6$ períodos de semidesintegración. De aquí, la masa del isótopo no des-

integrado que quedó después de 18 horas de almacenamiento es igual a:

$$m = 2^{-n} m_0 = 2^{-5} \cdot 200 = 200/64 = 3{,}125 \text{ g}$$

A los tipos principales de desintegración radiactiva pertenece la desintegración α, las desintegraciones β^- y β^+, la captura electrónica y la fisión espontánea. Con frecuencia, estos tipos de desintegración radiactiva vienen acompañados con la emisión de los rayos γ, es decir, de la radiación electromagnética dura (con pequeña longitud de onda).

Desintegración α. La partícula α es el núcleo del átomo de helio ${}_2^4\text{He}$. Al expulsar la partícula α el núcleo pierde dos protones y dos neutrones, por consiguiente, la cara del núcleo disminuye en 2 y el número de masa, en 4. El núcleo descendiente pertenece al elemento que está desplazado en el sistema periódico en dos casillas hacia el comienzo del sistema con respecto al elemento «padre»: ${}_Z^A\text{E} \rightarrow {}_2^4\text{He} + {}_{Z-2}^{A-4}E'$.

Desintegración β^-. La partícula β^- es el electrón. A la desintegración β^- le precede el proceso ${}_0^1n \rightarrow {}_{-1}^0e^- + {}_1^1p$ que se desarrolla en el núcleo; de este modo, al emitir un electrón, la carga del núcleo aumenta en una unidad, mientras que el número de masa no varía. El núcleo descendiente, que es el isóbaro del inicial, pertenece al elemento desplazado en una casilla hacia el final del sistema periódico con respecto al lugar ocupado por el elemento «padre»: ${}_Z^A\text{E} \rightarrow {}_{-1}^0e^- + {}_{Z-1}^A E'$.

Desintegración positrónica. La partícula β^+ es el positrón (e^+); ésta posee la masa del electrón y la carga igual a la del electrón, pero opuesta por el signo. A la desintegración positrónica le precede el proceso nuclear: ${}_1^1p \rightarrow {}_0^1n + {}_1^0e^+$. El número de protones en el núcleo durante la desintegración positrónica disminuye en una unidad, en tanto que el número de masa no sufre alteración. El núcleo que se forma —el isóbaro del núcleo inicial— pertenece al elemento desplazado en una casilla hacia el comienzo del sistema periódico con respecto al elemento «padre»: ${}_Z^A E \rightarrow {}_1^0e^+ + {}_{Z-1}^N E'$.

Captura electrónica. En el caso de que el núcleo capta un electrón de la capa K, la más próxima al núcleo, en éste disminuye el número de protones debido a que se desarrolla el proceso: ${}_1^1p + {}_{-1}^0e^- = {}_0^1n$.

La carga del núcleo disminuye en una unidad, mientras que el número de masa sigue siendo el mismo. El núcleo descendiente pertenece al elemento (un isóbaro del elemento inicial) desplazado con respecto al elemento «padre» en una casilla hacia el comienzo del sistema periódico: ${}_Z^A E + {}_{-1}^0e^- \rightarrow {}_{Z-1}^A E' + h\nu$.

Durante la transición del electrón periférico al lugar que se hizo vacante en la capa K se desprende energía en forma de un cuanto de radiación Roentgen.

Ejemplo 3. Terminar las ecuaciones de las reacciones de desintegración radiactiva:

a) $^{232}_{90}\mathrm{Th} \xrightarrow{\alpha}$; b) $^{239}_{93}\mathrm{Np} \xrightarrow{\beta^-}$

c) $^{54}_{27}\mathrm{Co} \xrightarrow{\beta^+}$ d) $^{40}_{19}\mathrm{K} \xrightarrow{\text{captura K}}$

Solución.

a) $^{232}_{90}\mathrm{Th} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{228}_{88}\mathrm{Ra}$; b) $^{239}_{93}\mathrm{Np} \rightarrow {}^{0}_{-1}e^- + {}^{239}_{94}\mathrm{Pu}$

c) $^{54}_{27}\mathrm{Co} \rightarrow {}^{0}_{1}e^+ + {}^{54}_{26}\mathrm{Fe}$; d) $^{40}_{19}\mathrm{K} + {}^{0}_{-1}e^- \rightarrow {}^{40}_{18}\mathrm{Ar} + h\nu$

Las ecuaciones de las reacciones nucleares (incluyendo también las de desintegración radiactiva) deben satisfacer la regla de igualdad de la suma de los índices: a) la suma de los números de masa de las partículas que entran en la reacción es igual a la suma de los números de masa de las partículas productos de la reacción; en este caso no se toman en consideración las masas de los electrones, positrones y fotones; b) las sumas de las cargas de las partículas que entran en la reacción y de las partículas productos de la reacción son iguales entre sí.

Ejemplo 4. Terminar las ecuaciones de las reacciones nucleares:

a) $^{53}_{24}\mathrm{Cr} + {}^{2}_{1}\mathrm{D} \rightarrow {}^{1}_{0}n + \ldots$; b) $^{19}_{9}\mathrm{F} + {}^{1}_{1}p \rightarrow \ldots + \gamma$

Solución.

a) Escribamos la ecuación de la reacción en la forma:

$$^{53}_{24}\mathrm{Cr} + {}^{2}_{1}\mathrm{D} \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{A}_{Z}E$$

Para los índices superiores: $53 + 2 = 1 + A$, entonces, $A = 54$. Para los índices inferiores: $24 + 1 = 0 + Z$, de aquí, $Z = 25$.

El núcleo que se forma, $^{54}_{25}\mathrm{E}$, es el isótopo de manganeso. La anotación completa de la ecuación de la reacción es la siguiente:

$$^{53}_{24}\mathrm{Cr} + {}^{2}_{1}\mathrm{D} \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{54}_{25}\mathrm{Mn}$$

La forma breve de escritura de la ecuación de la reacción nuclear se compone según el siguiente esquema: núcleo inicial, la partícula con que se bombardea, la partícula que sale, núcleo descendiente:

$$^{53}_{24}\mathrm{Cr}|\mathrm{D}, n|^{54}_{25}\mathrm{Mn}$$

b) $^{19}_{9}\mathrm{F} + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{A}_{Z}\mathrm{E} + {}^{0}_{0}\gamma$

Para los índices superiores: $19 + 1 = A + 0$; $A = 20$.
Para los índices inferiores: $9 + 1 = Z + 0$; $Z = 10$.
El núcleo descendiente ${}^{20}_{10}E$ es el isótopo de neón.
Las anotaciones completa y breve de la ecuación de la reacción son como sigue:

$${}^{19}_{9}F + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{20}_{10}Ne + \gamma \quad \text{y} \quad {}^{19}_{9}F\,[p, \gamma]\,{}^{20}_{10}Ne$$

Problemas

206. El símbolo de uno de los isótopos de cierto elemento es ${}^{51}_{21}E$. Señalar: a) el nombre del elemento; b) el número de protones y neutrones en su núcleo; c) el número de electrones en la envoltura electrónica del átomo.
207. El núcleo del átomo de cierto elemento contiene 16 neutrones, y la envoltura electrónica de este elemento tiene 15 electrones. Nombrar el elemento cuyo isótopo es el átomo dado. Insertar la anotación de su símbolo indicando la carga del núcleo y el número de masa.
208. El número de masa del átomo de cierto elemento es igual a 181 y la envoltura electrónica del átomo contiene 73 electrones. Señalar el número de protones y neutrones en el núcleo de este átomo y dar el nombre del elemento.
209. En los compuestos naturales el cloro se encuentra en forma de isótopos ${}^{35}Cl$ [75,5% (en masa)] y ${}^{37}Cl$ [24,5% (en masa)]. Calcular la masa atómica media del cloro natural.
210. El magnesio natural consta de los isótopos ${}^{24}Mg$, ${}^{25}Mg$ y ${}^{26}Mg$. Calcular la masa atómica media del magnesio natural si el contenido de los distintos isótopos en tantos por ciento atómicos es igual a 78,6; 10,1 y 11,3, respectivamente.
211. El galio natural consta de los isótopos ${}^{71}Ga$ y ${}^{69}Ga$. ¿En qué relación cuantitativa se hallan entre sí los números de átomos de estos isótopos si la masa atómica media del galio es igual a 69,72?
212. Hallar la masa del isótopo ${}^{91}Sr$ ($T_{1/2} = 8{,}5$ horas) que quedó después de 25,5 horas de almacenamiento si la masa inicial de éste constituía 200 mg.
213. Calcular el porcentaje de los átomos del isótopo ${}^{128}I$ ($T_{1/2} = 25$ min) que quedaron sin desintegrar después de su almacenamiento durante 2,5 horas.
214. El período de semidesintegración del isótopo ${}^{24}Na$ que acusa la radioactividad β^- es igual a 14,8 horas. Escribir la ecuación de la reacción de desintegración y calcular cuántos gramos del producto descendiente se forman a partir de 24 g de ${}^{24}Na$ durante 29,6 horas.

215. Terminar las ecuaciones de las reacciones de desintegración radiactiva: a) $^{238}_{92}U \xrightarrow{\alpha}$; b) $^{235}_{92}U \xrightarrow{\alpha}$; c) $^{239}_{94}Pu \xrightarrow{\alpha}$; d) $^{86}_{37}Rb \xrightarrow{\beta^-}$; e) $^{234}_{90}Th \xrightarrow{\beta^-}$; f) $^{57}_{25}Mn \xrightarrow{\beta^-}$; g) $^{18}_{9}F \xrightarrow{\beta^+}$; h) $^{11}_{6}C \xrightarrow{\beta^+}$ i) $^{45}_{22}Ti \xrightarrow{\beta^+}$. ¿En qué casos el átomo descendiente resulta ser isóbaro del átomo inicial (átomo «padre»)?

216. ¿Qué tipo de desintegración radiactiva se observa en las siguientes transmutaciones: a) $^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn$; b) $^{239}_{93}Np \rightarrow {}^{239}_{94}Pu$; c) $^{152}_{62}Sm \rightarrow {}^{148}_{60}Nd$; d) $^{111}_{46}Pd \rightarrow {}^{111}_{47}Ag$?

217. Escribir las ecuaciones de las reacciones nucleares: a) $^{61}_{28}Ni + {}^{1}_{1}H \rightarrow ? \rightarrow ? + {}^{1}_{0}n$; b) $^{10}_{5}B + {}^{1}_{0}n \rightarrow ? + {}^{4}_{2}He$; c) $^{27}_{13}Al + {}^{1}_{1}H \rightarrow ? + {}^{4}_{2}He$; d) $? + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{82}_{35}Br \rightarrow ? + {}^{1}_{0}n$.

218. Escribir las ecuaciones completas de las reacciones nucleares: a) $^{70}_{30}Zn$ [p, n]?; b) $^{51}_{23}V$ [α, n]?; c) $^{54}_{26}Fe$ [D, ?]$^{57}_{27}Co$; d)? [α, D] $^{34}_{17}Cl$; e) $^{55}_{25}Mn$ [?, α] $^{52}_{23}V$.

219. ¿Cómo varían el número de masa y la carga del átomo del isótopo: a) durante la emisión consecutiva de la partícula α y dos partículas β^-; b) durante la absorción de dos protones y la emisión de dos neutrones, por el núcleo; c) durante la absorción de una partícula α y la expulsión de dos deuterones?

220. ¿Cuántas partículas α y β^- debía perder el núcleo del ^{226}Ra para obtener el elemento descendiente con el número de masa igual a 206 perteneciente al IV grupo del sistema periódico de los elementos? Nombrar este elemento.

221. El núcleo del átomo del isótopo $^{238}_{92}U$ como resultado de la desintegración radiactiva se transformó en núcleo de $^{226}_{88}Ra$. ¿Cuántas partículas α y β^- emitió en este caso el núcleo inicial?

Preguntas para autocontrol

222. El isótopo ^{40}K se transforma en el isótopo ^{40}Ca. ¿Qué tipo de desintegración radiactiva se realiza en este caso: a) la desintegración α; b) la desintegración β^-; c) la desintegración β^+; d) la captura del electrón; e) la fisión espontánea?

223. ¿Qué tipo de desintegración radiactiva dará lugar a la formación del núcleo descendiente el cual resulta ser isóbaro con respecto al núcleo inicial: a) la desintegración α; b) la desintegración β^-; c) la desintegración β^+; d) la captura del electrón; e) ninguno de estos procesos?

224. ¿Cómo cambiará el número de masa y la carga del átomo al expulsar una partícula α y dos partículas β^-: a) la carga disminuirá en 2 y el número de masa en 4; b) la carga aumentará en 2 y el número de masa dismi-

nuirá en 4; c) la carga no cambiará y el número de masa disminuirá en 4; d) ni la carga, ni el número de masa sufrirán un cambio?

225. El fotón de la radiación γ dura expulsa del núcleo del $^{24}_{12}Mg$ un protón. En este caso se forma: a) un núcleo isótopo del $^{24}_{12}Mg$; b) un núcleo isóbaro del $^{24}_{12}Mg$; ,) un núcleo isótopo del $^{23}_{11}Na$; d) un núcleo isóbaro del $^{23}_{11}Na$.

226. ¿A qué familia radiactiva pertenece el isótopo ^{207}Pb: a) a la de ^{232}Th; b) a la de ^{237}Np; c) a la de ^{227}Ac; c) a la de ^{238}U?

227. ¿Es que en la naturaleza puede hallarse el isótopo ^{222}Rn con el $T_{1/2} = 3{,}2$ días: a) sí; b) no?
Debido a que: 1) el período de semidesintegración de este isótopo es mucho menor que el tiempo de existencia de la Tierra; b) este isótopo es miembro de una familia radiactiva; 3) el radón tiene otros isótopos de vida más larga.

4. Enlace químico

1. Tipos de enlace químico. Métodos de formación del enlace covalente

La descripción del enlace químico en cualquier molécula es, en esencia, la descripción de la distribución en ésta de la densidad electrónica. De acuerdo con el carácter de esta distribución los enlaces químicos se subdividen, tradicionalmente, en covalentes, iónicos y metálicos*.

El enlace covalente es un enlace químico entre dos átomos que se realiza mediante un par de electrones compartidos por estos átomos (H_2, Cl_2, etc.).

El enlace iónico es el resultado de la interacción electrostática de los iones cargados opuestamente y que poseen envolturas electrónicas separadas unas de otras (Cs^+F^-, Na^+Cl^-, etc.).

El enlace puramente iónico es un caso límite. En la absoluta mayoría de las moléculas los enlaces químicos revisten un carácter intermedio entre enlaces puramente covalentes y puramente iónicos. Se trata de enlaces covalentes polares que se realizan mediante un par de electrones compartidos por dos átomos y desplazado hacia el núcleo de uno de los áto-

* El enlace metálico se realiza en los metales. Este tipo de enlace se examina con más detalle al estudiar los metales.

mos socios. Si este desplazamiento no es grande, el enlace, por su carácter, se aproxima al puramente covalente; cuanto mayor es este desplazamiento tanto más el enlace se acerca al puramente iónico.

Para evaluar la propiedad del átomo del elemento dado de atraer hacia su lado los electrones que realizan el enlace se hace uso del valor de la *electronegatividad relativa* (χ). Cuanto mayor es la electronegatividad del átomo, con tanta mayor fuerza atrae éste los electrones colectivizados. En otras palabras, durante la formación del enlace covalente entre dos átomos de diferentes elementos la nube electrónica compartida se desplaza hacia el átomo más electronegativo, y lo hace en un grado tanto mayor cuanto mayor es la diferencia de las electronegatividades ($\Delta\chi$) de los átomos que están en interacción. Ésta es la razón de que el grado iónico del enlace aumenta con el crecimiento de $\Delta\chi$. En la tabla 1 se insertan los valores de la electronegatividad de los átomos de algunos elementos en relación con la del flúor tomada igual a 4,0.

Tabla 1

Electronegatividad relativa de los átomos

H						
2,1						
Li	Be	B	C	N	O	F
0,98	1,5	2,0	2,5	3,07	3,5	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,93	1,2	1,6	1,9	2,2	2,6	3,0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0,91	1,04	1,8	2,0	2,1	2,5	2,8
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0,89	0,99	1,5	1,7	1,8	2,1	2,6

Ejemplo 1. Calcular la diferencia de las electronegatividades relativas de los átomos para los enlaces H — O y O — E en los compuestos $E(OH)_2$, donde E es Mg, Ca o Sr, y determinar: a) cuál de los enlaces, H — O u O — E, se caracteriza en cada molécula por el mayor grado de ionización; b) cuál es el carácter de disociación de estas moléculas en la disolución acuosa.

Solución. Basándose en los datos de la tabla 1 calculamos la diferencia de las electronegatividades para los

enlaces O — E: $\Delta\chi_{Mg-O} = 3{,}5 - 1{,}2 = 2{,}3$; $\Delta\chi_{Ca-O} = 3{,}5 - 1{,}04 = 2{,}46$; $\Delta\chi_{Sr-O} = 3{,}5 - 0{,}99 = 2{,}51$. La diferencia de las electronegatividades para el enlace O — H constituye 1,4. De este modo: a) en todas las moléculas examinadas el enlace E — O es más polar, es decir, se caracteriza por el mayor grado iónico; b) la disociación en iones en las disoluciones acuosas se realizará por el enlace más iónico en correspondencia con el esquema: $E(OH)_2 = E^{2+} + 2OH^-$; por consiguiente, todos los compuestos analizados se disociarán por el tipo de bases.

Para la descripción mecánico-cuántica del enlace covalente y de la estructura de las moléculas pueden aplicarse dos enfoques: el método del enlace de valencia y el método de los orbitales moleculares.

El fundamento del *método del enlace de valencia* lo constituyen las siguientes tesis:

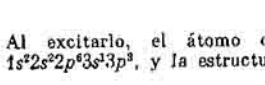
1. El enlace químico covalente se forma por dos electrones que poseen espines orientados en sentidos opuestos y pertenecientes a dos átomos entre los cuales se realiza el enlace.

Semejante par electrónico compartido puede formarse tanto como resultado del apareado de dos electrones no apareados pertenecientes a diferentes átomos (mecanismo habitual de formación del enlace), como a costa del par de electrones de un solo átomo, el dador, y el orbital vacante del segundo átomo, el aceptor (mecanismo dativo de formación del enlace o mecanismo coordinado).

2. El enlace covalente es tanto más estable, cuanto mayor es el grado de superposición de las nubes electrónicas que están en interacción. Por esta causa, el enlace covalente se forma en la dirección en que esta superposición es máxima.

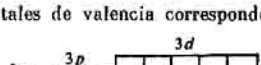
Ejemplo 2. Explicar el mecanismo de formación de la molécula de SiF_4 y del ion SiF_6^{2-}. ¿Puede existir el ion CF_6^{2-}?

Solución. La configuración electrónica del átomo de silicio es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. La estructura electrónica de sus orbitales de valencia en estado no excitado puede representarse por el siguiente esquema gráfico:



Al excitarlo, el átomo de silicio pasa al estado $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$, y la estructura electrónica de sus orbi-

tales de valencia corresponde al esquema:



Cuatro electrones no apareados del átomo excitado pueden participar en la formación de cuatro enlaces covalentes, realizados según el mecanismo habitual, con los átomos de flúor ($1s^22s^22p^5$) los cuales tienen un electrón no apareado, dando lugar a la formación de la molécula de SiF_4.

Para formar el ion SiF_6^{2-} a la molécula de SiF_4 deben unirse dos iones F^- ($1s^22s^22p^6$) todos los electrones valencia de los cuales están apareados. El enlace se realiza por el mecanismo dativo a costa de un par de electrones de cada uno de los iones fluoruro y dos orbitales $3d$ vacantes del átomo de silicio.

A semejanza de silicio, el carbono ($1s^22s^22p^2$) puede formar el compuesto CF_4, pero las posibilidades de valencia del carbono serán en este caso agotadas (no hay electrones no apareados, ni pares de electrones no compartidos, ni orbitales vacantes en el nivel de valencia). El ion CF_6^{2-} no puede formarse.

Ejemplo 3. ¿Cómo cambiará la estabilidad del enlace H — E en la serie $H_2O-H_2S-H_2Se-H_2Te$?

Solución. En la serie indicada las dimensiones de las nubes electrónicas de valencia de los elementos (O, S, Se, Te) aumentan, lo que conduce a la disminución del grado de superposición de éstas con la nube electrónica del átomo de hidrógeno y al alejamiento cada vez mayor de la zona de superposición respecto al núcleo del elemento correspondiente. Dicha circunstancia provoca un debilitamiento de la atracción de los núcleos de los átomos que están en interacción hacia la zona de superposición de las nubes electrónicas, es decir, el debilitamiento del enlace. Conduce al mismo resultado el apantallamiento creciente de los núcleos de los elementos examinados en la serie O—S—Se—Te debido al aumento del número de capas electrónicas intermedias. De este modo, al pasar del oxígeno al telurio, la estabilidad del enlace H — E disminuye.

El método de los orbitales moleculares parte de la suposición de que el estado de los electrones en la molécula puede describirse como conjunto de orbitales electrónicos moleculares (nubes electrónicas moleculares), con la particularidad de

que a cada orbital molecular (OM) le corresponde un conjunto determinado de números cuánticos moleculares. Al igual que en cualquier otro sistema multielectrónico, en la molécula se mantiene la validez del **principio de exclusión de Pauli**, de modo que en cada orbital molecular pueden encontrarse no más de dos electrones los cuales deben poseer espines de orientación opuesta. También sigue en pie la **regla de Hund** de acuerdo con la cual a la energía mínima de la molécula le corresponde tal distribución de los electrones en los orbitales energéticamente idénticos para la cual el valor absoluto del espín total de la molécula es máximo. Si en un orbital molecular se encuentran los electrones no apareados la molécula es paramagnética; si todos los electrones resultan apareados, ésta es diamagnética.

En el caso particular, la nube electrónica molecular puede concentrarse cerca de uno de los núcleos atómicos que entran en la composición de la molécula: el electrón atómico de este tipo pertenece, prácticamente, a un átomo y no toma parte en la formación del enlace. Semejantes orbitales moleculares se llaman *no enlazantes* y por su energía éstos corresponden a los orbitales atómicos de los átomos solitarios.

Si una parte prevaleciente de la nube electrónica pertenece a dos o varios núcleos, este hecho corresponde a la formación de los enlaces bi- o pluricéntricos, respectivamente. En semejantes casos, la función de onda molecular puede representarse en forma de una combinación lineal de las funciones de onda atómicas de los electrones que están en interacción (método de la *combinación lineal de los orbitales atómicos*).

Si se combinan dos orbitales atómicos (por ejemplo, OA 1*s* de dos átomos de hidrógeno) se forman dos orbitales moleculares (OM) que se distinguen por su energía de los orbitales atómicos iniciales; uno de los orbitales moleculares corresponde a la energía más baja de los electrones (OM *enlazante*), y el otro, a la energía más alta de los electrones (OM *antienlazante*) en comparación con su energía en el orbital atómico.

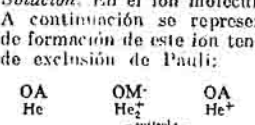
En el caso general, a partir de *n* orbitales atómicos iniciales se forman *n* orbitales moleculares. El enlace químico entre los átomos se realiza cuando el número de electrones en los orbitales moleculares enlazantes supera el número de éstos en los orbitales moleculares antienlazantes. Se entiende como multiplicidad (orden) de enlace en el método de los orbitales moleculares la semidiferencia entre el número de electrones enlazantes y el de electrones antienlazantes. El enlace ordinario corresponde a dos electrones enlazantes no compensados por los antienlazantes.

Cuanto más alta es la multiplicidad (el orden) del enla-

ce, tanto menor es su longitud y mayor la energía de su ruptura.

Ejemplo 4. Explicar desde las posiciones del método de los orbitales moleculares la posibilidad de existencia del ion molecular He_2^+ y la imposibilidad de existencia de la molécula de He_2.

Solución. En el ion molecular He_2^+ hay tres electrones. A continuación se representa el esquema energético de formación de este ion teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli:



En el orbital enlazante están alojados dos electrones, y en el antienlazante, uno. Por consiguiente, la multiplicidad (el orden) del enlace en este ion es igual a 0,5 y el mismo debe ser estable desde el punto de vista energético.

Por el contrario, la molécula de He_2 debe ser energéticamente inestable por cuanto de los cuatro electrones susceptibles de alojarse en el orbital molecular, dos ocuparán el orbital molecular enlazante, y dos, el antienlazante. A raíz de ello, la formación de la molécula de He_2 no vendrá acompañada con el desprendimiento de energía. La multiplicidad (el orden) del enlace, en este caso, es igual a cero, y la molécula no se forma.

En la fig. 1 se representa el esquema de formación de orbitales moleculares con la participación de los orbitales $2p$ de dos átomos iguales. Como se advierte del esquema, a partir de seis orbitales p se forman seis orbitales moleculares: tres enlazantes y tres antienlazantes. En este caso, un orbital molecular enlazante y uno antienlazante pertenecen al tipo σ; éstos están formados por la interacción de los orbitales p cuyas nubes electrónicas están orientadas a lo largo del eje del enlace (a este mismo tipo pertenecen los orbitales moleculares formados a partir de los orbitales atómicos s). Dos orbitales moleculares enlazantes y dos antienlazantes están formados por la interacción de los orbitales p cuyas nubes electrónicas están orientadas perpendicularmente al eje de enlace; dichos orbitales pertenecen al tipo π.

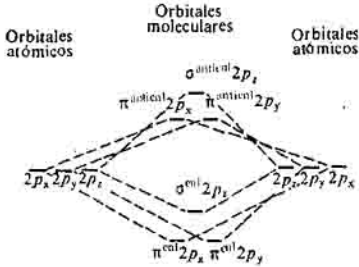


Figura 1. Esquema energético de formación de orbitales moleculares durante la interacción de los orbitales 2p de dos átomos idénticos.

Ejemplo 5. ¿Cuál de las moléculas: B_2 o C_2, se caracteriza por la energía más alta de disociación en átomos? Comparar las propiedades magnéticas de estas moléculas.

Solución. Tracemos esquemas energéticos de la formación de las moléculas de B_2 y C_2 (fig. 2). Como se ve,

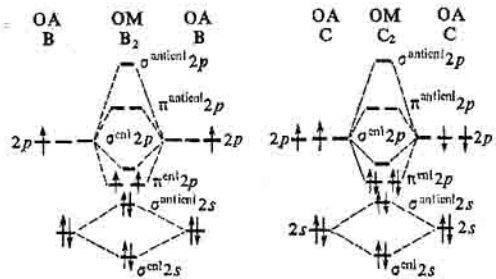


Figura 2. Esquema energético de formación de las moléculas de B_2 y C_2.

en la molécula de B_2 la diferencia entre el número de los electrones enlazantes y el de los electrones antienlazantes es igual a dos, y en la molécula de C_2 es igual a cuatro; este hecho corresponde a la multiplicidad (el orden) del enlace igual a 1 y 2, respectivamente. Por consiguiente, la molécula de C_2 que se caracteriza por

una multiplicidad más alta del enlace entre los átomos debe ser más estable. Esta deducción corresponde a los valores, establecidos experimentalmente, de la energía de disociación en átomos de las moléculas de B_2 (276 kJ/mol) y C_2 (605 kJ/mol).

En la molécula de B_2, de acuerdo con la regla de Hund, dos electrones están dispuestos en dos orbitales $\pi^{enl}2p$. La existencia de dos electrones no apareados confiere a esta molécula las propiedades paramagnéticas. En la molécula de C_2 todos los electrones están apareados, por consiguiente, dicha molécula es diamagnética.

En las moléculas diatómicas heteronucleares (de elementos diferentes) los orbitales moleculares enlazantes, por su energía, son próximos a los orbitales del átomo más electronegativo, mientras que los orbitales moleculares antienlazantes están más cercanos a los orbitales atómicos del átomo menos electronegativo.

Ejemplo 6. ¿Cómo se distribuyen los electrones en los orbitales moleculares de la molécula de CN y del ion molecular CN^- que se forma conforme al esquema $C^- + N \rightarrow CN^-$? ¿En qué de estas partículas la longitud del enlace es mínima?

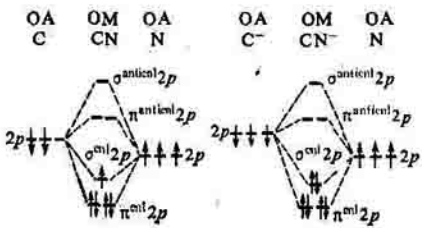


Figura 3. Esquemas energéticos de formación de la molécula de CN y del ion molecular CN^-.

Solución. Al trazar los esquemas energéticos de formación de las partículas examinadas (fig. 3) llegamos a la conclusión de que la multiplicidad (el orden) del enlace en CN y CN^- es igual a 2,5 y 3, respectivamente. El que se caracteriza por la longitud mínima del enlace es el ion CN^- en que el orden del enlace entre los átomos es máximo.

Problemas

228. La energía de ionización de los átomos de flúor y de cloro constituye 17,4 y 13,0 eV, respectivamente, y la energía de afinidad al electrón, 3,45 y 3,61 eV. ¿Para cuál de estos elementos es más característica la formación de compuestos iónicos? Señalar el signo de la carga de los iones halogenuros en estos compuestos.
229. Señalar el tipo del enlace químico en las moléculas de H_2, Cl_2 y HCl. Insertar el esquema de recubrimiento de las nubes electrónicas.
230. Haciendo uso de la tabla de las electronegatividades relativas, calcular su diferencia para los enlaces K—Cl, Ca—Cl, Fe—Cl y Ge—Cl. ¿Cuál de los enlaces tiene carácter más iónico?
231. ¿Qué carácter tienen los enlaces en las moléculas de NCl_3, CS_2, ICl_5, NF_3, OF_2, ClF y CO_2? Señalar para cada uno de éstos la dirección del desplazamiento del par electrónico compartido.
232. Trazar el esquema de valencia de la molécula del cloroformo $CHCl_3$ y señalar: a) qué enlace es más polar; b) en qué dirección está desplazada la nube electrónica de este enlace.
233. Calcular la diferencia de las electronegatividades relativas de los átomos para los enlaces H—O y O—Hal (donde Hal es Cl, Br y I) en los compuestos HOHal y determinar: a) cuál de los enlaces en cada molécula tiene carácter más iónico; b) cuál es el carácter de la disociación de las moléculas en la disolución acuosa.
234. Calcular la diferencia de las electronegatividades relativas de los átomos para los enlaces H—O y O—As. ¿Cuál de los enlaces es más polar? ¿A qué clase de hidróxidos pertenece $As(OH)_3$?
235. ¿Cómo varía la estabilidad del enlace en la serie HF—HCl—HBr—HI? Indicar las causas de estas variaciones.
236. Describir desde las posiciones del método del enlace de valencia la estructura electrónica de la molécula de BF_3 y del ion BF_4^-.
237. Comparar los métodos de la formación de los enlaces covalentes en las moléculas de CH_4, NH_3 y en el ion NH_4^+. ¿Es posible que existan los iones CH_5^+ y NH_5^{2+}?
238. ¿Qué átomo o ion sirve de dador del par electrónico durante la formación del ion BH_4^-?
239. Explicar desde las posiciones del método del enlace de valencia la capacidad de los óxidos NO y NO_2 de formar moléculas dímeras.

240. Explicar desde las posiciones del método del enlace de valencia la posibilidad de formación de la molécula de C_2N_2.

241. Describir la estructura electrónica de las moléculas de CO y CN desde las posiciones del método del enlace de valencia y el de los orbitales moleculares. ¿Cuál de las moléculas se caracteriza por el mayor orden de enlace?

242. Analizar desde las posiciones del método de los orbitales moleculares la posibilidad de formación de las moléculas de B_2, F_2 y BF. ¿Cuál de estas moléculas es la más estable?

243. ¿Por qué no pueden existir moléculas estables de Be_2 y Ne_2?

244. ¿Cómo varían la longitud del enlace, la energía de disociación y las propiedades magnéticas en la serie $O_2^+ — O^- — O_2^- — O_2^+$. Argumentar la respuesta.

245. ¿Cuál de las partículas: NO^+, NO o NO^-, se caracteriza por la longitud mínima del enlace?

246. Explicar desde las posiciones del método del enlace de valencia y el de los orbitales moleculares la variación de la energía de disociación (kJ/mol) de las moléculas en la serie F_2 (155) — O_2 (493) — N_2 (945).

247. La energía de disociación de las moléculas de N_2 y CO es igual a 945 y 1071 kJ/mol, respectivamente. Explicar la proximidad de estos valores desde las posiciones de los métodos del enlace de valencia y de los orbitales moleculares.

Preguntas para autocontrol

248. ¿A qué es igual la covalencia del carbono en la molécula de CO: a) es igual a dos; b) es igual a tres; c) es igual a cuatro?
Debido a que: 1) en el átomo de carbono no excitado se tienen dos electrones no apareados; 2) el átomo de carbono puede ser aceptor del par electrónico; 3) el átomo de carbono contiene cuatro electrones valencia.

249. ¿Puede tener lugar la reacción entre HF y SiF_4: a) puede; b) no puede?
Debido a que: 1) la molécula de HF es polar y la molécula de SiF_4 no es polar; 2) ambas moléculas no poseen electrones no apareados; 3) el número de orbitales de valencia del silicio es mayor que cuatro y una parte de éstos no está poblada de electrones valencia; 4) el número de electrones valencia del silicio es igual a cuatro; 5) la molécula de HF puede intervenir como dador del par electrónico.

250. ¿Qué propiedades magnéticas acusa la molécula de O_2: a) es diamagnética; b) es paramagnética?
Debido a que: 1) la molécula de O_2 contiene un número par de electrones; 2) el espín total de la molécula de O_2 es distinto de cero.

251. ¿Cuál es el orden del enlace en la molécula de NO: a) dos; b) dos y medio; c) tres?
Debido a que: 1) el número de los electrones enlazantes en los orbitales π es igual a cuatro; 2) el número de electrones enlazantes supera en cinco al de los antienlazantes; 3) el átomo de nitrógeno tiene tres electrones no apareados.

252. ¿Cuáles de las partículas enumeradas son paramagnéticas: a) N_2; b) O_2; c) NO; d) CO; e) CN?

253. ¿Cuáles de las partículas enumeradas no pueden existir en estado estable desde las posiciones de la teoría de los orbitales moleculares: a) H_2^+; b) H_2; c) H_2^-; d) He_2; e) HHe?

2. Polaridad de las moléculas. Estructura geométrica de las moléculas

Cuando se forma un enlace covalente polar el desplazamiento de la nube electrónica compartida conduce a que la densidad de la carga eléctrica negativa resulta ser más alta cerca del átomo más electronegativo, y más baja, cerca del átomo menos electronegativo. Como resultado, el primer átomo adquiere una carga negativa en exceso, y el segundo, una carga positiva en exceso idéntica por su valor absoluto. Un sistema de este tipo formado por dos cargas iguales por su valor absoluto y opuestas por el signo que están dispuestas a una distancia determinada una de la otra lleva el nombre de *dipolo eléctrico*.

La intensidad del campo creada por el dipolo es proporcional al momento dipolar de la molécula el cual es el producto del valor absoluto de la carga del electrón q ($1{,}60 \cdot 10^{-19}$ C) por la distancia l entre los centros de las cargas positiva y negativa en el dipolo: $\mu = ql$.

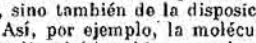
El momento dipolar de la molécula sirve de medida cuantitativa de su polaridad. Los momentos dipolares de las moléculas se miden, habitualmente, en debyes (D). $1\,D = 3{,}33 \cdot 10^{-30}$ C·m.

Ejemplo 1. La longitud del dipolo de la molécula de HCl es igual a $0{,}22 \cdot 10^{-8}$ cm. Calcular el momento dipolar de la molécula.

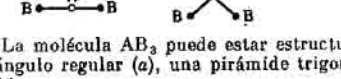
Solución. $q = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ C; $l = 2{,}2 \cdot 10^{-11}$ m; $\mu = ql = 1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 2{,}2 \cdot 10^{-11} = 3{,}52 \cdot 10^{-30}$ C·m $= 3{,}52 \cdot 10^{-30}/(3{,}33 \cdot 10^{-30})\,D = 1{,}06$ D.

El momento dipolar es una magnitud vectorial dirigida desde el extremo positivo del dipolo al extremo negativo. Por esta razón, el momento dipolar de una molécula poliatómica debe considerarse como suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces: éste depende no sólo de la polaridad de cada enlace, sino también de la disposición mutua de estos enlaces.

Así, por ejemplo, la molécula AB_2 puede tener una estructura lineal (*a*), o bien, angular (*b*):



La molécula AB_3 puede estar estructurada en forma de un triángulo regular (*a*), una pirámide trigonal (*b*) o en forma de T (*c*):



En las moléculas lineales AB_2, las triangulares AB_3 y las tetraédricas y cuadradas AB_4 los momentos dipolares de los enlaces A — B se compensan recíprocamente, de modo que los momentos dipolares totales de las moléculas son iguales a cero. Semejantes moléculas son no polares, a pesar de la polaridad de los distintos enlaces.

En las moléculas angulares AB_2, así como en las piramidales y las en forma de T AB_3 no tiene lugar la compensación mutua de los momentos dipolares de los distintos enlaces; los momentos dipolares de tales moléculas no son iguales a cero.

Ejemplo 2. El momento dipolar de la molécula de amoníaco es igual a 1,48 D. Calcular la longitud del dipolo. ¿Se puede suponer que la molécula tiene forma de un triángulo regular?

Solucion. $\mu = 1{,}48\ \text{D} = 1{,}48 \cdot 3{,}33 \cdot 10^{-30}\ \text{C} \cdot \text{m} = 4{,}93 \cdot 10^{-30}\ \text{C} \cdot \text{m}$; $q = 1{,}60 \cdot 10^{-19}\ \text{C}$. De aquí

$$l = \mu/q = 4{,}93 \cdot 10^{-30}/(1{,}60 \cdot 10^{-19}) = 3{,}08 \cdot 10^{-11}\ \text{m} = 0{,}0308\ \text{nm}$$

La molécula de NH_3 no puede tener la forma de un triángulo regular puesto que en este caso su momento dipolar habría sido igual a cero. Ahora bien, en la realidad esta molécula está estructurada en forma de una pirámide trigonal en cuyo vértice está situado el átomo de nitrógeno y en los vértices de la base se encuentran los átomos de hidrógeno.

Para explicar la estructura geométrica de las moléculas, en otras palabras, para explicar la orientación de los enlaces covalentes se hace uso de la idea de hibridación de los orbitales atómicos del átomo central. Conforme a esta idea a la formación de los enlaces químicos puede preceder la variación de los orbitales de valencia de los átomos: los orbitales atómicos iniciales no equivalentes, procediendo como si se «mezclaran», forman orbitales energéticamente equivalentes. En este caso tiene lugar la redistribución de la densidad electrónica que requiere gasto de energía y no se realiza en átomos aislados. Sin embargo, como resultado de la hibridación, la nube electrónica se dilata en dirección hacia el átomo que está en interacción, debido a lo cual aumenta su recubrimiento con las nubes electrónicas de este último. Esta circunstancia da lugar a la formación de un enlace químico más estable y, en consecuencia, al desprendimiento de una energía suplementaria, la cual, precisamente, compensa el consumo de energía para la hibridación.

El número de orbitales atómicos híbridos es igual al número de orbitales atómicos iniciales del átomo que participan en la hibridación. Si en este proceso toman parte un orbital s y un orbital p (hibridación sp), se forman dos orbitales sp equivalentes; de un orbital s y dos orbitales p (hibridación sp^2) se forman tres orbitales sp^2, etc.

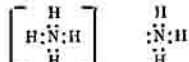
Las nubes híbridas correspondientes al tipo dado de hibridación se disponen en el átomo de tal manera que la interacción entre los electrones sea mínima, es decir, lo más lejos posible unas de otras. Ésta es la causa por la cual durante la hibridación sp las nubes electrónicas se orientan en direcciones opuestas; durante la hibridación sp^2, en direcciones que se encuentran en un mismo plano y forman unas con otras ángulos de 120° (es decir, en direcciones hacia los vértices del triángulo regular); durante la hibridación sp^3, hacia los vértices del tetraedro (el ángulo entre estas direcciones constituye 109°28'); y durante la hibridación sp^3d^2, hacia los vértices del octaedro (o sea, por las direcciones mutuamente perpendiculares). A continuación se muestra la disposición mutua de los ejes de las nubes electrónicas híbridas para ciertos tipos de hibridación (cada flecha representa la dirección del eje de una de las nubes):

Tipo de hibridación	sp	sp^2	sp^3	sp^3d^2
Número de nubes híbridas	2	3	4	6
Dirección de la orientación de las nubes híbridas				

La estructura espacial de la molécula se determina por el tipo de hibridación de los orbitales de valencia del átomo central y por el número de pares electrónicos no compartidos contenidos en su capa electrónica de valencia.

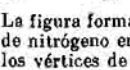
Ejemplo 3. ¿Con qué tipo de hibridación de los orbitales atómicos del nitrógeno se describe la formación del ion NH_4^+ y de la molécula de NH_3? ¿Cuál es la estructura espacial de estas partículas?

Solución. Tanto en el ion amonio, como en la molécula de amoníaco la capa electrónica de valencia del átomo de nitrógeno contiene cuatro pares electrónicos:



Debido a ello, en ambos casos, las nubes electrónicas del átomo de nitrógeno estarán máximamente alejadas unas de otras en el caso de la hibridación sp^3, cuando sus ejes están dirigidos hacia los vértices del tetraedro. En esta ocasión, en el ion NH_4^+ todos los vértices del tetraedro están ocupados por los átomos de hidrógeno, de modo que este ion tiene una configuración tetraédrica con el átomo de nitrógeno en el centro del tetraedro.

Al formarse la molécula de amoníaco los átomos de hidrógeno ocupan tan sólo tres vértices del tetraedro, y hacia el cuarto vértice está dirigida la nube electrónica no compartida del átomo de nitrógeno. Este hecho puede representarse por el siguiente esquema:



La figura formada es una pirámide trigonal con el átomo de nitrógeno en su vértice y los átomos de hidrógeno en los vértices de la base.

Problemas

254. El momento dipolar de la molécula de HCN es igual a 2,9 D. Calcular la longitud del dipolo.
255. La longitud del dipolo de la molécula del fluoruro de hidrógeno es igual a $4 \cdot 10^{-11}$ m. Calcular su momento dipolar en debyes y culombios-metro.
256. Los momentos dipolares de las moléculas de H_2O y de H_2S son iguales a 1,84 y 0,94 D, respectivamente. Calcular las longitudes de los dipolos. ¿En qué molécula

el enlace es más polar? Indicar las direcciones de los momentos dipolares de los enlaces en estas moléculas.

257. Describir la estructura espacial de la molécula no polar de $BeCl_2$. ¿Qué orbitales atómicos del berilio participan en la formación de los enlaces Be— Cl?

258. El momento dipolar de la molécula de SO_2 es igual a 1,61 D, y el de la molécula de CO_2 es cero. ¿Son iguales o no los ángulos de valencia OSO y OCO? Argumentar la respuesta.

259. El momento dipolar de la molécula de CS_2 es igual a cero. ¿Con qué tipo de hibridación de los orbitales atómicos del carbono se describe la formación de esta molécula?

260. Los momentos dipolares de las moléculas de BF_3 y NF_3 son iguales a 0 y 0,2 D, respectivamente. ¿Con qué tipos de hibridación de los orbitales atómicos del boro y del nitrógeno se describe la formación de estas moléculas?

261. ¿Qué tipos de hibridación de los orbitales atómicos del carbono corresponden a la formación de las moléculas de CH_4, C_2H_6, C_2H_4 y C_2H_2?

262. Señalar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos del silicio en las moléculas de SiH_4 y SiF_4. ¿Son polares o no estas moléculas?

263. En las moléculas de SO_2 y SO_3 el átomo de azufre se encuentra en el estado de hibridación sp^2. ¿Son polares o no estas moléculas? ¿Cuál es su estructura espacial?

264. Al reaccionar SiF_4 con HF se forma el ácido fuerte H_2SiF_6 que se disocia en iones H^+ y SiF_6^{2-}. ¿Puede desarrollarse de una forma similar la reacción entre CF_4 y HF? Señalar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos del silicio en el ion SiF_6^{2-}.

Preguntas para autocontrol

265. ¿Es idéntica o no la configuración geométrica de las moléculas de BF_3 y NF_3: a) es idéntica; b) es distinta? Debido a que: 1) la covalencia del átomo central en ambas moléculas es la misma; 2) una de las moléculas es polar y la otra no.

266. ¿En qué molécula, la de BF_3 o la de NH_3, el valor del momento dipolar es más grande: a) en BF_3; b) en NH_3; c) los momentos dipolares son iguales?
Debido a que: 1) la diferencia de las electronegatividades de los átomos en la molécula de BF_3 es mayor que en la de NH_3; b) la molécula de BF_3 tiene estructura plana, mientras que la de NH_3 la tiene piramidal; 3) el átomo

de nitrógeno posee un par no compartido de electrones, en tanto que el átomo de boro tiene un orbital de valencia libre (vacante).

267. Señalar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos del carbono en la molécula de dióxido de carbono: a) sp; b)sp^2; c) sp^3; d) no hay hibridación.
Debido a que: 1) todos los electrones valencia del átomo de carbono participan en la formación de los enlaces; 2) el átomo de carbono tiene dos electrones no apareados en los orbitales $2p$; 3) la molécula de CO_2 tiene estructura lineal.

3. Enlace iónico. Polarización de los iones

El enlace iónico no posee directividad ni capacidad de saturación. En relación con ello los compuestos iónicos acusan la propensión a la asociación. Todos los compuestos iónicos, en estado sólido, forman redes cristalinas iónicas en los cuales cada ion viene rodeado de varios iones de signo contrario. En este caso, todos los enlaces del ion dado con los iones vecinos son equivalentes, de modo que el cristal en su conjunto puede considerarse como una molécula única.

Las propiedades de los compuestos iónicos vienen determinadas, en gran medida, por la polarización mutua de los iones que entran en su composición. La *polarización de un ion* se expresa en el desplazamiento relativo del núcleo y de los electrones de la envoltura electrónica externa que lo rodean bajo la acción del campo eléctrico del ion vecino; en este caso los electrones valencia se desplazan en el sentido de los cationes. Esta deformación de la envoltura electrónica conduce a la disminución del grado iónico del enlace y a su transformación en enlace covalente polar.

La polarizabilidad de los iones (es decir, su capacidad de deformarse por impacto del campo eléctrico externo) se caracteriza por las siguientes particularidades:

1. Para los valores absolutos iguales de la carga y los radios iguales de los iones, la polarizabilidad de los aniones es mayor que la de los cationes.

2. La polarizabilidad de los iones con la estructura electrónica análoga aumenta con el crecimiento del radio iónico (es decir, con el aumento del número de capas electrónicas). De este modo, los iones, de acuerdo con el crecimiento de la polarizabilidad, pueden disponerse en las series siguientes:

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-; \qquad Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs$$

3. Para una misma carga y radios iguales de los iones la polarizabilidad de los iones con la envoltura de 18 electrones

(por ejemplo, Cu^+, Cd^{2+}) es más alta que la de los iones con la estructura electrónica de gases nobles (Na^+, Ca^{2+}, etc.).

La acción polarizadora del ion (es decir, su capacidad de deformar, de polarizar otro ion) crece con el aumento de la carga y la disminución del radio del ion, dependiendo fuertemente de su estructura electrónica. Los iones con la configuración electrónica de gases nobles (por ejemplo, Ca^{2+}, Ba^{2+}) ejercen una acción polarizadora más débil que los con la capa electrónica no completada (Ti^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+}, etc.). La más fuerte acción polarizadora (con una misma carga del ion) la manifiestan los iones con estructura de 18 electrones en la capa externa (Cu^+, Ag^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}).

Puesto que las dimensiones de los aniones son, por regla general, mayores que las de los cationes, resulta que los aniones poseen mayor polarizabilidad y menor capacidad polarizadora que los cationes. Debido a esta circunstancia, durante la interacción del catión con el anión, es el anión el que se somete, preferentemente, a la polarización; y en cuanto a la polarización del catión, ésta, en la mayoría de los casos, puede despreciarse.

Ejemplo 1. Los radios de los iones Na^+ y Cu^+ son iguales (0,098 nm). Explicar la diferencia entre las temperaturas de fusión del cloruro sódico (801°C) y del cloruro de cobre (I) (430°C).

Solución. Siendo iguales las cargas y los tamaños de los iones Na^+ y Cu^+ la diferencia en su acción polarizadora viene determinada por las particularidades de su estructura electrónica. El ion Cu^+ tiene la envoltura externa de 18 electrones y polariza más fuertemente el anión Cl^- que lo hace el ion Na^+ cuya estructura electrónica es de gas noble. Ésta es la razón de que en el cloruro cuproso, como resultado de la polarización, desde el anión hacia el catión se transfiere una parte más considerable de la carga electrónica que en el cloruro sódico. Las cargas efectivas de los iones en el cristal de CuCl resultan menores que en el de NaCl, y la interacción electrostática entre éstos es más débil. Este hecho, precisamente, explica el punto de fusión más bajo de CuCl en comparación con NaCl cuya red cristalina se aproxima al tipo puramente iónico.

Ejemplo 2. El fluoruro de calcio no se disocia en átomos ni siquiera a la temperatura de 1000°C, mientras que el yoduro de cobre (II) es inestable ya a la temperatura ambiente. ¿Cómo se explica la distinta estabilidad de estos compuestos?

Solución. El ion Cu^{2+} que tiene la envoltura externa de

17 electrones y el radio relativamente pequeño (0,08 nm) acusa una fuerte acción polarizadora, mientras que el ion I^-, grande por su tamaño ($r = 0,22$ nm), se caracteriza por una alta polarizabilidad. Debido a ello, la polarización del anión I^- por el catión Cu^{2+} da lugar a la transición completa del electrón desde el anión hacia el catión: el ion Cu^{2+} se reduce a Cu^+, y el ion I^- se oxida a yodo libre. El compuesto CuI_2 no existe.

El ion Ca^{2+} posee la estructura electrónica de gas noble y su radio constituye 0,104 nm; por esta causa el mismo ejerce una acción polarizadora más débil sobre el anión que el ion Cu^{2+}. Por otra parte, la polarizabilidad del ion F^- cuyas dimensiones son relativamente pequeñas ($r = 0,133$ nm) es mucho menor que la del ion I^-. Durante la interacción del catión Ca^{2+} cuya acción polarizadora es débil con el anión F^- que, en cambio, se polariza débilmente, las envolturas electrónicas de los iones casi no sufren deformación; el compuesto CaF_2 es muy estable.

Problemas

268. Partiendo de la concepción sobre la naturaleza del enlace iónico, explicar por qué en las condiciones normales los compuestos iónicos existen en forma de cristales iónicos y no en forma de moléculas aisladas.
269. La temperatura de fusión de $CaCl_2$ es de 780°C, y de $CdCl_2$, de 560°C; el radio del ion Ca^{2+} es igual a 0,104 nm, y del ion Cd^{2+}, 0,099 nm. Explicar la diferencia en las temperaturas de fusión.
270. Durante la transición desde CsF hacia CsI la temperatura de fusión de los cristales disminuye. Explicar el curso de variación de la temperatura de fusión que se observa.
271. Explicar la inestabilidad de los hidróxidos de cobre(I) y de plata(I).
272. Basándose en la concepción sobre la polarización de los iones, explicar la menor estabilidad de $AuCl_3$ en comparación con AuCl, y la de $PbCl_4$ en comparación con $PbCl_2$.
273. K_2CO_3 funde a 890°C sin descomponerse, mientras que Ag_2CO_3 se descompone ya a 220°C. Explicar la diferencia señalada.
274. $BaCl_2$ se disocia por completo en disoluciones acuosas, en tanto que $HgCl_2$ casi no se disocia. Explicar esta diferencia en las propiedades de dichas sales.

Preguntas para autocontrol

275. ¿Cuál de los iones enumerados posee mayor acción polarizadora: a) Na^+; b) Ca^{2+}; c) Mg^{2+}; d) Al^{3+}?

276. ¿Cuál de los compuestos —SrF_2 o PbF_2— tiene más alta la temperatura de fusión: a) SrF_2; b) PbF_2; c) son aproximadamente iguales?
Debido a que: 1) los radios de los iones Sr^{2+} y Pb^{2+} tienen valores próximos; 2) enlace Sr — F tiene carácter más iónico que el del enlace Pb — F.

277. ¿Cuál de los compuestos —$MgCO_3$ o $ZnCO_3$ —es más estable térmicamente: a) $MgCO_3$; b) $ZnCO_3$?
Debido a que: 1) el hidróxido de magnesio acusa tan sólo propiedades básicas, mientras que el hidróxido de cinc es anfótero; 2) el catión con la configuración electrónica de gas noble ejerce una acción polarizadora menor sobre el anión que el catión del mismo tamaño y carga, pero con la estructura de 18 electrones en la capa externa.

278. ¿Cuál de los iones —Ca^{2+} o Cd^{2+}—ejerce una acción polarizadora más fuerte sobre los aniones: a) Ca^{2+}; b) Cd^{2+}; c) la acción polarizadora de estos iones es la misma?
Debido a que: 1) las cargas de los iones son iguales y los radios son próximos ($r_{Ca^{2+}} = 0{,}104$ nm; $r_{Cd^{2+}} = 0{,}099$ nm); 2) el calcio está situado en el cuarto período y el cadmio en el quinto del sistema periódico de los elementos; 3) el ion Ca^{2+} tiene la configuración electrónica de gases nobles, y el ion Cd^{2+} posee la configuración de 18 electrones de la capa externa.

4. Puentes de hidrógeno. Acción intermolecular

El átomo de hidrógeno combinado con el átomo de un elemento fuertemente electronegativo es capaz de formar un enlace químico más. Este enlace se denomina *puente de hidrógeno*. La presencia de los puentes de hidrógeno da lugar a la polimerización notable del agua, del fluoruro de hidrógeno y de muchos compuestos orgánicos. Por ejemplo, a temperaturas no altas el fluoruro de hidrógeno es un polímero $(HF)_n$, donde n puede llegar a seis, y el ácido fórmico es un dímero incluso en la fase gaseosa.

La energía de los puentes de hidrógeno se encuentra, habitualmente, entre los límites de 8 a 40 kJ/mol. La existencia de estos enlaces sirve de causa de las temperaturas de ebullición y de fusión anómalamente altas de algunas sustancias,

puesto que la rotura de los puentes de hidrógeno requiere un gasto complementario de energía.

Ejemplo 1. A la temperatura ambiente el sulfuro de hidrógeno es un gas, mientras que el agua es un líquido. ¿Con qué se puede explicar esta diferencia en las propiedades?

Solución. El oxígeno es un elemento más electronegativo que el azufre. Debido a ello, entre las moléculas de agua se engendran enlaces —puentes de hidrógeno— más fuertes que entre las de sulfuro de hidrógeno*. La ruptura de estos enlaces indispensable para que el agua pase al estado gaseoso requiere un consumo considerable de energía lo que conduce, precisamente, a la elevación anómala de la temperatura de ebullición del agua.

Las fuerzas que retienen las partículas del líquido o del sólido unas cerca de otras tienen naturaleza eléctrica. Sin embargo, estas fuerzas difieren considerablemente en dependencia de qué representan estas partículas: de si son átomos de un elemento metálico o no metálico, de si son iones o moléculas.

En las sustancias con estructura molecular se manifiesta la interacción intermolecular. Las fuerzas de esta interacción que llevan también el nombre de *fuerzas de Van der Waals*, son más débiles que las fuerzas que dan lugar a la formación del enlace covalente, pero se manifiestan a distancias mayores. Su base la constituye la interacción electrostática de los dipolos moleculares.

Se diferencian tres tipos de acción intermolecular: el de orientación, el de inducción y el de dispersión.

Ejemplo 2. A continuación se insertan las temperaturas de ebullición (en K) de los gases nobles:

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
4,3	27,2	87,3	119,9	165,0	211,2

¿Cómo se explica el hecho de que la temperatura de ebullición se eleva con el aumento del número atómico del gas noble?

Solución. Con el aumento del número atómico de los gases nobles crecen las dimensiones de sus átomos, manteniéndose análoga la estructura de la capa electrónica externa del átomo. A raíz de ello incrementa la

* La energía de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de H_2S es muy pequeña, ésta es menor que la energía media del movimiento térmico de las moléculas a temperatura ambiente. Ésta es la razón por la cual la formación de los puentes de hidrógeno prácticamente no influye en las propiedades del sulfuro de hidrógeno.

polarizabilidad de los átomos y, por lo tanto, incrementan también las fuerzas de la interacción de dispersión entre éstos; la separación de los átomos unos de otros que tiene lugar al pasar la sustancia del estado líquido al gaseoso, requiere cada vez mayor consumo de energía. Dicha circunstancia implica el aumento de la temperatura de ebullición.

Problemas

279. ¿Cuál es la naturaleza de las fuerzas de Van der Waals? ¿Qué tipo de interacción entre las partículas conduce a la transición en estado condensado de Ne, N_2, HI, Cl_2, BF_3 y H_2O?

280. Las temperaturas de ebullición de BF_3, BCl_3, BBr_3 y BI_3 son iguales a 172, 286, 364 y 483 K, respectivamente. Explicar la regularidad observada.

281. Las temperaturas de ebullición de NF_3, PF_3 y AsF_3 son iguales a 144, 178 y 336 K, respectivamente. Explicar la regularidad observada.

282. A continuación se insertan las temperaturas de ebullición T_{eb}, los calores de evaporación ΔH_{ev} y los momentos dipolares μ en algunas series de compuestos similares:

	T_{eb}, K	ΔH_{ev}, kJ/mol	μ, D
HF	292,7	32,6	1,91
HCl	188,1	16,2	1,03
HBr	206,4	17,6	0,79
HI	237,8	19,8	0,42
H_2O	373,0	40,7	1,84
H_2S	212,8	18,7	0,93
H_2Se	231,7	19,9	0,24
H_2Te	271	23,4	—
NH_3	239,7	23,3	1,48
PH_3	185,7	14,7	0,55
AsH_3	210,7	16,7	0,03
SbH_3	255	21,1	—

Explicar por qué en cada serie de compuestos, para la variación monótona de la polaridad de las moléculas, la variación de T_{eb} y ΔH_{ev} no es monótona.

5. Leyes principales de desarrollo de las reacciones químicas

1. Energética de las reacciones químicas. Cálculos químico-termodinámicos

A las magnitudes más importantes que caracterizan los sistemas químicos pertenecen la energía interna U, la entalpía H, la entropía S y la energía de Gibbs (potencial isobárico-isotérmico) G. Todas estas magnitudes son *funciones de estado*, es decir, dependen tan sólo del estado del sistema, pero no del método por medio del cual se ha alcanzado dicho estado.

El desarrollo de la reacción química viene acompañado de variación de la energía interna de los sistemas reaccionantes. Si la energía interna del sistema disminuye ($\Delta U < 0$), la reacción transcurre con el desprendimiento de energía (reacciones *exotérmicas*). En cambio, si la energía interna del sistema aumenta ($\Delta U > 0$), el proceso se acompaña con la absorción de energía a partir del medio ambiente (reacciones *endotérmicas*).

En el caso de que, como resultado del desarrollo de la reacción química, el sistema absorbió una cantidad de calor Q y realizó un trabajo A, la variación de la energía interna ΔU se determina por la ecuación

$$\Delta U = Q - A$$

De acuerdo con la ley de conservación de la energía, ΔU depende sólo de los estados inicial y final del sistema, pero no depende del método de realización del proceso (la reacción). Por el contrario, Q y A serán distintos para los diferentes métodos de realización del proceso: es función de estado tan sólo la diferencia de estas magnitudes, pero no cada una de éstas por separado. Las funciones U, Q y A suelen expresarse en julios o kilojulios.

Si la reacción se desarrolla a volumen constante ($\Delta V = 0$, *proceso isócoro*), el trabajo de expansión del sistema ($A = P\Delta V$) es igual a cero. Si en este caso no se llevan a cabo, además, otros tipos de trabajo (por ejemplo, el eléctrico), entonces, $\Delta U = Q_v$, donde Q_v es el *efecto térmico de la reacción* (es decir, la cantidad de calor *absorbido* por el sistema) *que se desarrolla*

a volumen constante. En el caso de la reacción exotérmica $Q_v < 0$, y para la reacción endotérmica $Q_v > 0$*.

Con mayor frecuencia, las reacciones químicas no se realizan a volumen constante, sino a presión constante P ($\Delta P = 0$, *proceso isóbaro*). En estos casos, para caracterizar el proceso, es más conveniente hacer uso no de la energía interna U, sino de la entalpía H la cual viene determinada por la relación:

$$H = U + P\Delta V$$

Como se advierte, la entalpía tiene la misma dimensión que la energía interna, por cuya razón se expresa, habitualmente, en julios o kilojulios.

Siendo constante la presión

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

o sea, la variación de la entalpía es igual a la suma de variaciones de la energía interna (ΔU) y del trabajo de expansión realizado por el sistema ($P\Delta V$). Si en este caso no se efectúan cualesquiera otros tipos de trabajo, resulta que $\Delta H = Q_p$, donde Q_p *es el efecto térmico de la reacción que se desarrolla a presión constante*. Para la reacción exotérmica $Q_p < 0$, y para la endotérmica $Q_p > 0$.

La variación de la energía interna o de la entalpía se suele referir al caso en que todas las sustancias iniciales y todos los productos de la reacción se encuentran en estados tipo (estados estándar). Se denomina *estado tipo* de una sustancia a la temperatura dada su estado en forma de sustancia pura a la presión igual a la atmosférica normal, o sea, 101,325 kPa, o bien, 760 mm de Hg (en el caso de los gases, a la presión parcial del gas dado). Las condiciones en que todas las sustancias participantes en la reacción se encuentran en estados tipo se denominan *condiciones tipo* (condiciones estándar) del desarrollo de la reacción. Las variaciones de las magnitudes correspondientes referidas a las condiciones tipo llevan el nombre de *variaciones tipo* (variaciones estándar), y sus designaciones vienen provistas de índice superior °: $\Delta U°$, variación tipo de la energía interna durante la reacción química; $\Delta H°$, variación

* Los signos señalados de los efectos térmicos están adoptados en la termodinámica química. En la termoquímica, con frecuencia, se utiliza un sistema de signos inverso, es decir, se considera como positivo el calor liberado por el sistema. Sin embargo, cualquiera que sea la condición sobre los signos de los efectos térmicos, se denominan exotérmicas las reacciones que se desarrollan con el desprendimiento del calor al medio exterior, y endotérmicas, las que transcurren con la absorción del calor por el sistema.

tipo de la entalpía durante la reacción química (o, en forma más breve, entalpía tipo de la reacción).

La entalpía tipo de la reacción de formación de 1 mol de una sustancia dada a partir de las sustancias simples se denomina *entalpía tipo de formación* de esta sustancia*. Esta magnitud se expresa, de ordinario, en kilojulios por mol.

De acuerdo con la definición insertada, la entalpía y la energía interna de formación de las sustancias simples son iguales a cero. Si un elemento forma varias sustancias simples (el grafito y el diamante, el fósforo blanco y el fósforo rojo, etc.), se considera como tipo el estado del elemento en la forma de la modificación más estable en condiciones dadas (por ejemplo, tratándose de condiciones normales, el grafito en el caso de carbono; O_2, en el caso de oxígeno, etc.); la entalpía y la energía interna de formación de esta modificación más estable se toman iguales a cero.

Las ecuaciones químicas en las cuales se indican las variaciones de la entalpía (efectos térmicos de las reacciones) se denominan *ecuaciones termoquímicas*. Por ejemplo, la ecuación

$$PbO\ (crist.) + CO\ (g.) = Pb\ (crist.) + CO_2\ (g.);$$

$$\Delta H^\circ = -64\ kJ$$

significa que al reducir 1 mol de PbO con el óxido de carbono se desprende una cantidad de calor igual a 64 kJ**. Las abreviaturas «crist.», «líq.», «g.» señalan, respectivamente, el estado cristalino, líquido o gaseoso de la sustancia.

Un corolario de la ley de conservación de la energía es el principio establecido experimentalmente en 1840 por Hess (ley de Hess) que sirve de base para los cálculos termoquímicos:

El efecto térmico de una reacción química (o sea, la variación de la entalpía o de la energía interna de un sistema como resultado de la reacción) *depende únicamente de los estados inicial y final de las sustancias participantes en la reacción y no depende de las etapas intermedias del proceso.*

* Con frecuencia, se suelen emplear los términos abreviados «entalpía de formación», «calor de formación», etc.; en este caso, sin embargo, se sobreentienden las magnitudes tipo (magnitudes estándar). Si al hablar sobre el calor de formación no se indican las condiciones de realización de la reacción, entonces, habitualmente, se tiene en cuenta el calor de formación a presión constante (Q_p).

** En la termoquímica, las ecuaciones de este tipo se escriben, con frecuencia, en otra forma (véase la nota en la pág. 77):

$$PbO\ (crist.) + CO\ (g.) = Pb\ (crist.) + CO_2\ (g.) + 64\ kJ$$

De la ley de Hess, en particular, se desprende que las ecuaciones termoquímicas se pueden sumar, sustraer y multiplicar por factores numéricos.

Ejemplo 1. Partiendo del calor de formación del dióxido de carbono gaseoso ($\Delta H° = -393{,}5$ kJ/mol y de la ecuación termoquímica

$$C\ (grafito) + 2N_2O\ (g.) = CO_2\ (g.) + 2N_2\ (g.);$$

$$\Delta H° = -557{,}7\ kJ \qquad (1)$$

calcular el calor de formación de $N_2O(g.)$.

Solución. Designando con x la magnitud buscada, escribamos la ecuación termoquímica de formación de N_2O a partir de las sustancias simples:

$$N_2\ (g.) + {}^1/_2O_2\ (g.) = N_2O\ (g.); \qquad \Delta H_1^\circ = x\ kJ \qquad (2)$$

Escribamos también la ecuación termoquímica de la reacción de formación de CO_2 (g.) a partir de las sustancias simples:

$$C\ (grafito) + O_2\ (g.) = CO_2\ (g.); \qquad \Delta H_1^\circ = -393{,}5\ kJ \qquad (3)$$

De las ecuaciones (2) y (3) puede obtenerse la ecuación (1). Con este fin multipliquemos la ecuación (2) por dos y restemos la ecuación hallada de la ecuación (3). Tenemos:

$$C\ (grafito) + 2N_2O\ (g.) = CO_2\ (g.) + 2N_2\ (g.);$$

$$\Delta H° = (-393{,}5 - 2x)\ kJ \qquad (4)$$

Al comparar las ecuaciones (1) y (4), hallamos: $-393{,}5 - 2x = -557{,}5$, de donde $x = 82{,}0$ kJ/mol.

Ejemplo 2. Determinar la variación tipo de la entalpía $\Delta H°$ de la reacción de combustión del metano

$$CH_4\ (g.) + 2O_2\ (g.) = CO_2\ (g.) + 2H_2O\ (g.)$$

si se conoce que las entalpías de la formación de CO_2 (g.), H_2O(g.) y CH_4(g.) son iguales a $-393{,}5$, $-241{,}8$ y $-74{,}9$ kJ/mol, respectivamente.

Solución. Escribamos las ecuaciones termoquímicas de las reacciones de formación de CO_2, H_2O y CH_4:

$$C\ (grafito) + O_2\ (g.) = CO_2\ (g.); \qquad \Delta H^\circ_{CO_2} = -393{,}5\ kJ \qquad (1)$$

$$H_2\ (g.) + {}^1/_2O_2\ (g.) = H_2O\ (g.); \qquad \Delta H^\circ_{H_2O} = -241{,}8\ kJ \qquad (2)$$

$$C\ (grafito) + 2H_2\ (g.) = CH_4\ (g.); \qquad \Delta H^\circ_{CH_4} = -74{,}9\ kJ \qquad (3)$$

Al sumar la ecuación (1) con la ecuación duplicada (2) y restar de la suma hallada la ecuación (3), obtendremos

la ecuación termoquímica de la reacción que nos interesa:

CH_4 (g.) + $2O_2$ (g.) = CO_2 (g.) + $2H_2O$ (g.);

$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{CO_2} + 2\Delta H^\circ_{H_2O} - \Delta H^\circ_{CH_4}$

Valiéndonos de los datos del problema, hallaremos para la magnitud buscada:

$$\Delta H^\circ = -393{,}5 - 241{,}8 \cdot 2 + 74{,}9 = -802{,}2 \text{ kJ}$$

El último ejemplo ilustra un importante corolario de la ley de Hess cuya aplicación simplifica muchos cálculos termoquímicos:

La variación tipo de la entalpía de la reacción química es igual a la suma de entalpía tipo de formación de los productos de la reacción menos la suma de entalpías tipo de formación de las sustancias iniciales.

Durante cada operación de adición es necesario tener en cuenta, en correspondencia con la ecuación de la reacción, el número de moles de las sustancias participantes en la reacción.

Ejemplo 3. Utilizando los datos insertados en la tabla 5 del Apéndice calcular ΔH° de la reacción:

2Mg (crist.) + CO_2 (g.) = 2MgO (crist.) + C (grafito)

Solución. De acuerdo con los datos de la tabla 5, las entalpías tipo de formación de CO_2 y MgO son iguales a $-393{,}5$ y $-601{,}8$ kJ/mol, respectivamente (cabe recordar que las entalpías tipo de formación de las sustancias simples son iguales a cero). De aquí, para la entalpía tipo de la reacción, hallamos:

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H^\circ_{MgO} - \Delta H^\circ_{CO_2} = -601{,}8 \cdot 2 + 393{,}5 = -810{,}1 \text{ kJ}$$

Ejemplo 4. Partiendo de los valores de ΔH° de las reacciones

$MgO(crist.) + 2H^+(aq.) = Mg^{2+}(aq.) + H_2O(líq.)$;

$\Delta H^\circ_1 = -145{,}6$ kJ

H_2O (líq.) = H^+ (aq.) + OH^- (aq.); $\Delta H^\circ_2 = 57{,}5$ kJ

calcular el valor de ΔH°_3 para la reacción de disolución del óxido de magnesio en agua:

MgO (crist.) + H_2O (líq.) = Mg^{2+} (aq.) + $2OH^-$ (aq.); ΔH°_3

La abreviatura «aq.» significa disolución acuosa diluida.

Solución. De acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:

$$\Delta H^\circ_3 = \Delta H^\circ_1 + 2\Delta H^\circ_2$$

de donde

$$\Delta H_3^\circ = -145{,}6 + 57{,}5 \cdot 2 = 30{,}6 \text{ kJ}$$

La dirección en que se desarrolla espontáneamente la reacción química se determina por la acción conjunta de dos factores: 1) por la tendencia al paso del sistema al estado con la energía interna mínima (tratándose de los procesos isóbaros, con la entalpía mínima); 2) por la tendencia a alcanzar el estado más probable, es decir, aquel que se puede realizar por el máximo número de métodos (microestados) equiprobables.

Para los procesos isóbaros de medida de la primera de estas tendencias sirve la variación de la entalpía en la reacción química: el signo negativo de ΔH indica la disminución de la entalpía del sistema, y el positivo, su incremento.

Como medida de la probabilidad del estado del sistema, en la termodinámica, suele considerarse la *entropía* S, o sea, la magnitud proporcional al logaritmo del número de microestados equiprobables con los cuales puede realizarse el macroestado dado*. La entropía tiene la dimensión de energía dividida por la temperatura; por regla general, ésta se refiere a 1 mol de sustancia (*entropía molar*) y se expresa en J/(mol·K).

De lo expuesto queda claro que la entropía incrementa al pasar la sustancia del estado cristalino al líquido, y del estado líquido al gaseoso, así como durante la disolución de los cristales, la expansión de los gases, y las interacciones químicas que dan lugar al aumento del número de partículas, en primer lugar, de partículas en estado gaseoso. Por el contrario, todos los procesos debido a los cuales crece la ordenación del sistema (condensación, polimerización, compresión, disminución del número de partículas) se acompañan con la disminución de la entropía.

Ejemplo 5. Sin hacer cálculos determinar el signo de variación de la entropía en las siguientes reacciones:

$$NH_4NO_3 \text{ (crist.)} = N_2O \text{ (g.)} + 2H_2O \text{ (g.)} \quad (1)$$

$$2H_2 \text{ (g.)} + O_2 \text{ (g.)} = 2H_2O \text{ (g.)} \quad (2)$$

$$2H_2 \text{ (g.)} + O_2 \text{ (g.)} = 2H_2O \text{ (líq.)} \quad (3)$$

Solución. En la reacción (1) 1 mol de sustancia en estado cristalino forma 3 moles de gases, por consiguiente, $\Delta S_1 >$

* Cabe recordar que el *macroestado* viene caracterizado por unos valores determinados de las propiedades macroscópicas del sistema (temperatura, presión, volumen, etc.); el *microestado* se caracteriza por determinado estado de cada partícula que forma parte de la composición del sistema: un mismo macroestado del sistema puede corresponder al gran número de sus microestados diversos.

> 0. En las reacciones (2) y (3) disminuye tanto el número total de los moles, como el de los moles de sustancias gaseosas, de modo que $\Delta S_2 < 0$ y $\Delta S_3 > 0$. En este caso ΔS_3 tiene un valor más negativo que ΔS_2, puesto que $S_{H_2O\ (liq.)} < S_{H_2O\ (g.)}$.

Para la entropía es válida la tesis análoga a la examinada anteriormente en relación con ΔH: *la variación de la entropía del sistema como resultado de la reacción química* (ΔS) *es igual a la suma de entropías de los productos de reacción menos la suma de entropías de las sustancias iniciales.* Al igual que durante el cálculo de la entalpía la operación de sumar se efectúa teniendo en cuenta el número de moles de sustancias participantes en la reacción.

Conviene tener presente que, a diferencia de la entalpía de formación, la entropía de una sustancia simple que se encuentra, incluso, en estado cristalino no es igual a cero por cuanto a una temperatura distinta del cero absoluto el macroestado del cristal puede realizarse no por un microestado único, sino por un número grande de microestados equiprobables.

De función de estado que refleja, simultáneamente, la influencia de ambas tendencias, mencionadas con anterioridad, sobre la dirección del desarrollo de los procesos químicos sirve la *función (energía) de Gibbs* relacionada con la entalpía y la entropía por medio de la expresión

$$G = H - TS$$

donde T es la temperatura absoluta.

Como se ve, la función de Gibbs tiene la misma dimensión que la entalpía y, por lo tanto, se expresa habitualmente en julios o kilojulios.

Para los *procesos isóbaro-isotérmicos* (es decir, para aquellos que se desarrollan a temperatura y presión constantes) la variación de la función de Gibbs es igual a:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Al igual que en el caso de ΔH y ΔS, *la variación de la función de Gibbs* ΔG *como resultado de la reacción química* (o, en forma más breve, la función de Gibbs de la reacción) *es igual a la suma de las funciones de Gibbs de formación de los productos de reacción menos la suma de las funciones de Gibbs de formación de las sustancias iniciales*: la operación de sumar se lleva a cabo teniendo en cuenta el número de moles de sustancias participantes en la reacción.

La función de Gibbs de formación se refiere a 1 mol de sustancia y, de ordinario, se expresa en kJ/mol; en este caso

$\Delta G°$ de formación de la modificación más estable de una sustancia simple se toma igual a cero.

Siendo constantes la temperatura y la presión, las reacciones químicas pueden desarrollarse espontáneamente tan sólo en una dirección tal para la cual la función de Gibbs del sistema disminuye ($\Delta G < 0$).

En la tabla 2 se muestra la posibilidad (o la imposibilidad) del desarrollo espontáneo de la reacción para las diferentes combinaciones de los signos de ΔH y ΔS.

Tabla 2

Dirección del desarrollo de las reacciones para los diferentes signos de ΔH y ΔS

Signo de la variación de la función			Posibilidad (imposibilidad) del desarrollo espontáneo de la reacción	Ejemplo de la reacción
ΔH	ΔS	ΔG		
−	+	−	Es posible para cualesquiera temperaturas	C_6H_6 (líq.) + 7,5O_2 (g.) = = 6CO_2 (g.) + 3H_2O (g.)
+	−	+	Es imposible para cualesquiera temperaturas	N_2 (g.) + 2O_2 (g.) = = 2NO_2 (g.)
−	−	±	Es posible a temperaturas bastante bajas	3H_2 (g.) + N_2 (g.) = = 2NH_3 (g.)
+	+	±	Es posible a temperaturas bastante altas	N_2O_4 (g.) = 2NO_2 (g.)

Así, por ejemplo, en el caso de que para alguna reacción $\Delta H < 0$ (reacción exotérmica), mientras que $\Delta S > 0$, de la última ecuación resulta que para todas las temperaturas $\Delta G < 0$; esto significa que la reacción puede desarrollarse espontáneamente para cualesquiera temperaturas. Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, entonces, la reacción es posible a condición de que el término ΔH en la ecuación para la función de Gibbs sea mayor por su valor absoluto que el término $T\Delta S$; por cuanto el valor absoluto del término $T\Delta S$ aumenta con el incremento del factor T, la condición señalada se realizará a temperaturas lo suficientemente bajas. En otras palabras, a temperaturas bajas es más probable el desarrollo espontáneo de las reacciones exotérmicas, incluso si en este caso disminuye la entropía del sistema.

A altas temperaturas, como se ve de la tabla 2, es más probable el desarrollo de las reacciones que se acompañan con el crecimiento de la entropía, incluyendo las reacciones endotérmicas.

Ejemplo 6. A cierta temperatura T la reacción endotérmica $A \rightarrow B$ se desarrolla, prácticamente, hasta el final. Determinar: a) el signo de ΔS de la reacción; b) el signo de ΔG de la reacción $B \rightarrow A$ a la temperatura T; c) la posibilidad del desarrollo de la reacción $B \rightarrow A$ a bajas temperaturas.

Solución. a) El desarrollo espontáneo de la reacción $A \rightarrow B$ indica que $\Delta G < 0$. Por cuanto $\Delta H > 0$, de la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ se deduce que $\Delta S > 0$; para la reacción inversa $B \rightarrow A$ $\Delta S < 0$.

b) Para la reacción $A \rightarrow B$ $\Delta G < 0$. Por consiguiente, para la reacción inversa, a la misma temperatura, $\Delta G > 0$.

c) La reacción $B \rightarrow A$ inversa a la reacción $A \rightarrow B$ es una reacción exotérmica ($\Delta H < 0$). A bajas temperaturas el valor absoluto del término $T\Delta S$ es pequeño, de modo que el signo de ΔG se determina por el de ΔH. En consecuencia, a temperaturas lo suficientemente bajas el desarrollo de la reacción $B \rightarrow A$ es posible.

Ejemplo 7. Determinar los signos de ΔH, ΔS y ΔG para la reacción

$$AB\ (cris.) + B_2\ (g.) = AB_3\ (cris.)$$

que transcurre a la temperatura de 298 K en sentido directo. ¿Cómo cambiará el valor de ΔG con el crecimiento de la temperatura?

Solución. El desarrollo espontáneo de la reacción evidencia que para ésta $\Delta G < 0$. Como resultado de la reacción, el número total de partículas en el sistema disminuye, con la particularidad de que se consume el gas B_2, formándose la sustancia cristalina AB_3; este hecho significa que el sistema pasa al estado con ordenación más alta, o sea, que para la reacción analizada $\Delta S < 0$. De este modo, en la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ la magnitud ΔG es negativa y el segundo término del segundo miembro de la ecuación ($-T\Delta S$) es positivo. Esto es posible solamente en el caso de que $\Delta H < 0$. Con el crecimiento de la temperatura el valor positivo del término $-T\Delta S$ en la ecuación aumenta, de modo que la magnitud ΔG se hará menos negativa.

Los valores de ΔH, ΔS y ΔG de la reacción dependen no sólo de la naturaleza de las sustancias reaccionantes, sino también de su estado físico y las concentraciones. Para obtener datos comparables que caracterizan las diferentes reacciones se confrontan las *variaciones tipo* de la entalpía ΔH^*_T, de la entropía ΔS^*_T y de la función de Gibbs ΔG^*_T, es decir, aquellas

variaciones de estas magnitudes que tienen lugar cuando todas las sustancias participantes en la reacción (tanto las iniciales, como las que se forman) se encuentran en estados tipo; el subíndice en las designaciones insertadas señala la temperatura absoluta a la cual se realiza el proceso.

En la tabla 5 del Apéndice se dan los valores de S°_{298}, así como de ΔH°_{298} y ΔG°_{298} de formación de algunas sustancias a 298 K (25°C). Valiéndose de estos datos, pueden realizarse diferentes cálculos termodinámicos.

Ejemplo 8. ¿Es posible que las reacciones

$$Cl_2\ (g.) + 2HI\ (g.) = I_2\ (crist.) + 2HCl\ (g.) \qquad (1)$$

$$I_2\ (crist.) + H_2S\ (g.) = 2HI\ (g.) + S\ (crist.) \qquad (2)$$

en las condiciones tipo se desarrollen espontáneamente en el sentido directo a 298 K? ¿Cómo influirá el aumento de la temperatura en la dirección del desarrollo de estas reacciones?

Solución. Para contestar a la primera pregunta del problema es necesario hallar los valores de ΔG°_{298} para las reacciones examinadas. En la tabla 5 del Apéndice encontramos los valores de ΔG°_{form} (en kJ/mol) para HI (1,8), HCl (−95,2) y H_2S (−33,8). Entonces, para las reacciones (1) y (2) tenemos, respectivamente:

$$\Delta G^\circ_1 = -95{,}2 \cdot 2 - 1{,}8 \cdot 2 = -194{,}0 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ_2 = 1{,}8 \cdot 2 - (-33{,}8) = 37{,}4 \text{ kJ}$$

El signo negativo de ΔG°_1 indica la posibilidad del desarrollo espontáneo de la reacción (1); el signo positivo de ΔG°_2 quiere decir que la reacción (2) no puede transcurrir en las condiciones señaladas.

La respuesta a la segunda pregunta del problema viene determinada por el signo de ΔS° de las reacciones analizadas. En la reacción (1) el número de moles de sustancia en estado gaseoso disminuye, y en la reacción (2), aumenta. De aquí se infiere que $\Delta S^\circ_1 < 0$ y $\Delta S^\circ_2 > 0$, es decir, en la ecuación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ el término $-T\Delta S^\circ$ para la reacción (1) es positivo, y para la reacción (2), negativo. Por consiguiente, con el aumento del factor T (elevación de la temperatura) el valor de ΔG°_1 irá creciendo (es decir, se hará menos negativo), y el de ΔG°_2, disminuirá (se volverá menos positivo). Este hecho significa que el crecimiento de la temperatura impedirá el desarrollo de la reacción (1) y favorecerá el de la reacción (2) en sentido directo.

Ejemplo 9. Haciendo uso de los datos de referencia, establecer si a las temperaturas de 298 y 2500 K es posible la re-

ducción del dióxido de titanio a metal libre por el esquema

TiO_2 (crist.) + 2C (*grafito*) = Ti (crist.) + 2CO (g.)

Prescindir de la dependencia de ΔH° y ΔS° respecto a la temperatura.

Solución. En la tabla 5 del Apéndice hallamos los valores de ΔG°_{form} (en kJ/mol) a 298 K para TiO_2 (—888,6) y CO (—137,1). Entonces, para la reacción examinada:

$$\Delta G^\circ_{298} = -137{,}1 \cdot 2 - (-888{,}6) = 614{,}4 \text{ kJ}$$

Por cuanto $\Delta G^\circ_{298} > 0$, la reducción de TiO_2 a la temperatura de 298 K es imposible.

Para calcular ΔG°_{2500} recurrimos a la ecuación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. En este caso, basándonos en la indicación en los datos del problema, utilizamos los valores de ΔH° y ΔS° a 298 K. Para calcular ΔH° y ΔS° de la reacción es necesario hallar en la tabla 5 los valores de ΔH°_{form} (en kJ/mol) para TiO_2 (—943,9) y CO (—110,5), así como los de S° [en J/(mol·K)] para TiO_2 (50,3), C (5,7), Ti (30,6) y CO (197,5).

Entonces, para la reacción examinada:

$$\Delta H^\circ = -110{,}5 \cdot 2 - (-943{,}9) = 722{,}9 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = 30{,}6 + 197{,}5 \cdot 2 - 50{,}3 - 5{,}7 \cdot 2 =$$

$$= 425{,}6 - 61{,}7 = 363{,}9 \text{ J/K}$$

Ahora hallamos ΔG°_{2500} de la reacción, expresando ΔS° en kJ/K

$$\Delta G^\circ_{2500} = \Delta H^\circ_{2500} - T\Delta S^\circ_{2500} =$$

$$= 722{,}9 - 2500 \cdot 363{,}9/1000 = 722{,}9 - 909{,}8 =$$

$$= -186{,}9 \text{ kJ}$$

De este modo, $\Delta G^\circ_{2500} < 0$, por lo tanto, la reducción de TiO_2 por medio de grafito a 2500 K es posible.

Problemas *

283. Al combinarse 2,1 g de hierro con azufre se liberaron 3,77 kJ. Calcular el calor de formación del sulfuro de hierro.

284. Hallar la cantidad de calor que se desprende durante la explosión de 8,4 l de gas detonante tomado en condiciones normales.

* Al resolver los problemas de este apartado, en los casos de necesidad, conviene utilizar los datos de la tabla 5 del Apéndice.

285. Determinar la entalpía tipo (ΔH°_{298}) de formación del PH_3 partiendo de la ecuación:

$$2PH_3\ (g.) + 4O_2\ (g.) = P_2O_5\ (crist.) + 3H_2O(líq.);$$
$$\Delta H^\circ = -2360\ kJ$$

286. Basándose en el efecto térmico de la reacción

$$3CaO\ (crist.) + P_2O_5\ (crist.) = Ca_3(PO_4)_2(crist.);$$
$$\Delta H^\circ = -739\ kJ$$

determinar ΔH°_{298} de formación del ortofosfato de calcio.

287. Basándose en la ecuación de la reacción

$$CH_3OH\ (líq.) + {}^3/_2O_2\ (g.) = CO_2\ (g.) + H_2O(líq.);$$
$$\Delta H^\circ = -726{,}5\ kJ$$

calcular ΔH°_{298} de formación del alcohol metílico.

288. Al reducir 12,7 g de óxido de cobre(II) por medio de carbono (con la formación de CO) se absorben 8,24 kJ. Determinar ΔH°_{298} de formación de CuO.

289. Durante la combustión completa del etileno (con la formación de agua líquida) se liberaron 6226 kJ. Hallar el volumen del oxígeno que entró en reacción (las condiciones son normales).

290. El gas de agua es una mezcla de volúmenes iguales de hidrógeno y de monóxido de carbono. Hallar la cantidad de calor que se libera al quemar 112 l de gas de agua tomado en condiciones normales.

291. Se quemaron, con la formación de H_2O (g.) volúmenes iguales de hidrógeno y de acetileno tomados en condiciones iguales. ¿En qué caso se desprenderá más calor? ¿Cuántas veces más?

292. Determinar ΔH°_{298} de la reacción $3C_2H_2\ (g.) = C_6H_6(líq.)$, si ΔH°_{298} de la reacción de combustión del acetileno, formándose CO_2 (g.) y H_2O (líq.) es igual a -1300 kJ/mol, y ΔH°_{298} de formación del benceno constituye 82,9 kJ/mol.

293. Determinar ΔH°_{298} de formación del etileno utilizando los siguientes datos:

$$C_2H_4\ (g.) + 3O_2\ (g.) = 2CO_2\ (g.) + 2H_2O\ (g.);\ \Delta H^\circ = -1323\ kJ$$
$$C\ (grafito) + O_2\ (g.) = CO_2\ (g.);\quad \Delta H^\circ = -393{,}5\ kJ$$
$$H_2\ (g.) + {}^1/_2O_2\ (g.) = H_2O\ (g.);\quad \Delta H^\circ = -241{,}8\ kJ$$

294. Comparar ΔH°_{298} de la reacción de reducción del óxido de hierro(III) por medio de diferentes reductores a

298 K:

a) Fe_2O_3 (crist.) + $3H_2$ (g.) = 2Fe (crist.) + $3H_2O$ (g.)

b) Fe_2O_3 (crist.) + 3C (grafito) = 2Fe (crist.) + 3CO (g.)

c) Fe_2O_3 (crist.) + 3CO (g.) = 2Fe (crist.) + $3CO_2$ (g).

295. Hallar la masa del metano durante cuya completa combustión (con la formación de agua líquida) se desprende el calor suficiente para calentar 100 g de agua desde 20 hasta 30°C. La capacidad calorífica molar del agua se toma igual a 75,3 J/(mol·K).

296. Calcular ΔH°_{298} de formación de $MgCO_3$ (crist.) a 298 K, valiéndose de los siguientes datos:

C (grafito) + O_2 (g.) = CO_2 (g.); $\Delta H^\circ_{298} = -393{,}5$ kJ

2Mg (crist.) + O_2 (g.) = 2MgO (crist.); $\Delta H^\circ_{298} = -1203{,}6$ kJ

MgO (crist.) + CO_2 (g.) = $MgCO_3$ (crist.); $\Delta H^\circ_{298} = -117{,}7$ kJ

297. Basándose en ΔH°_{298} de formación de H_2O (g.) y en los datos que siguen

FeO (crist.) + CO (g.) = Fe (crist.) + CO_2 (g.);

$\Delta H^\circ_{298} = -18{,}2$ kJ

2CO (g.) + O_2 = $2CO_2$ (g.); $\Delta H^\circ_{298} = -566{,}0$ kJ

calcular ΔH°_{298} de la reacción:

FeO (crist.) + H_2 (g.) = Fe (crist.) + H_2O (g.)

298. Calcular ΔH°_{298} de las reacciones:

a) C_2H_6 (g.) + $^7/_2O_2$ (g.) = $2CO_2$ (g.) + $3H_2O$ (g.)

b) C_6H_6 (liq.) + $^{15}/_2O_2$ (g.) = $6CO_2$ (g.) + $3H_2O$ (liq.)

299. Calcular ΔH°_{298} de las reacciones:

a) 2Li (crist.) + $2H_2O$ (liq.) = $2Li^+$ (aq.) + $2OH^-$ (aq.) + H_2 (g.)

b) 2Na (crist.) + $2H_2O$ (liq.) = $2Na^+$ (aq.) + $2OH^-$ (aq.) + H_2 (g.)

Tomar las entalpías tipo de formación de Li^+ (aq.), de Na^+ (aq.) y de OH^- (aq.) iguales a $-278{,}5$; $-239{,}7$ y $-228{,}9$ kJ/mol, respectivamente.

300. Calcular el valor de ΔH°_{298} para las reacciones de transformación de la glucosa que transcurren en el organismo:

a) $C_6H_{12}O_6$ (crist.) = $2C_2H_5OH$ (liq.) + $2CO_2$ (g.)

b) $C_6H_{12}O_6$ (crist.) + $6O_2$ (g.) = $6CO_2$ (g.) + $6H_2O$ (liq.)

¿Cuál de estas reacciones suministra mayor cantidad de energía al organismo?

301. ¿Depende o no el valor de ΔH° de la reacción de la presencia en el sistema de catalizadores? Argumentar la respuesta.

302. Explicar la razón de que los procesos de disolución de las sustancias en agua pueden transcurrir espontáneamente no sólo con el efecto exotérmico ($\Delta H < 0$), sino también con el endotérmico ($\Delta H > 0$).

303. Sin realizar cálculos, determinar el signo de ΔS° para los siguientes procesos:

a) $2NH_3\ (g.) = N_2\ (g.) + 3H_2\ (g.)$

b) $CO_2\ (crist.) = CO_2\ (g.)$

c) $2NO\ (g.) + O_2\ (g.) = 2NO_2\ (g.)$

d) $2H_2S\ (g.) + 3O_2\ (g.) = 2H_2O\ (liq.) + 2SO_2\ (g.)$

e) $2CH_3OH\ (g.) + 3O_2\ (g.) = 4H_2O\ (g.) + 2CO_2\ (g.)$

304. Determinar el signo de la variación de la entropía para la reacción $2A_2\ (g.) + B_2\ (g.) = 2A_2B\ (liq.)$. ¿Es posible el desarrollo de esta reacción en las condiciones tipo? Argumentar la respuesta.

305. Señalar los signos de ΔH, ΔS y ΔG para los siguientes procesos: a) expansión de un gas perfecto al vacío; b) evaporación del agua a 100° C y a la presión parcial del vapor de agua igual a 101,325 kPa (760 mm de Hg); c) cristalización del agua sobreenfriada.

306. Determinar los signos de ΔH°, ΔS° y ΔG° para la reacción $AB\ (crist.) + B_2\ (g.) = AB_3\ (crist.)$ que se verifica a 298 K en sentido directo. ¿Crecerá o disminuirá ΔG° con el aumento de la temperatura?

307. ¿Por qué a temperaturas bajas el signo de ΔH puede servir de criterio que determina la dirección del desarrollo espontáneo de la reacción, mientras que a temperaturas lo suficientemente altas interviene como tal criterio el signo de ΔS?

308. Calcular los valores de ΔG°_{298} para las siguientes reacciones y establecer en qué dirección éstas pueden desarrollarse espontáneamente en las condiciones tipo a 25°C:

a) $NiO\ (crist.) + Pb\ (crist.) = Ni\ (crist.) + PbO\ (crist.)$

b) $Pb\ (crist.) + CuO\ (crist.) = PbO\ (crist.) + Cu\ (crist.)$

c) $8Al\ (crist.) + 3Fe_3O_4\ (crist.) = 9Fe\ (crist.) + 4Al_2O_3\ (crist.)$

309. Utilizando los datos de referencia demostrar que, en condiciones tipo, a la temperatura de 25°C la reacción

$Cu\ (crist.) + ZnO\ (crist.) = CuO\ (crist.) + Zn\ (crist.)$

es imposible,

310. Establecer cuáles de las reacciones indicadas a continuación pueden verificarse en las condiciones tipo a 25°C:

a) $N_2\,(g) + {}^1/_2O_2\,(g.) = N_2O\,(g.)$

b) $4HCl\,(g.) + O_2\,(g.) = 2Cl_2\,(g.) + 2H_2O\,(liq.)$

c) $Fe_2O_3\,(crist.) + 3CO\,(g.) = 2Fe\,(crist.) + 3CO_2\,(g.)$

311. Calcular ΔG° de la reacción

$CaCO_3\,(crist.) = CaO\,(crist.) + CO_2\,(g.)$

para 25; 500 y 1500°C. Se prescinde de la dependencia de ΔH° y ΔS° respecto a la temperatura.
Construir el gráfico de la variación de ΔG° con la temperatura y hallar con ayuda de este gráfico la temperatura por encima de la cual dicha reacción, en las condiciones tipo, puede desarrollarse espontáneamente.

312. Calcular los valores de ΔG°_{298} para las siguientes reacciones de reducción del óxido de hierro (II):

a) $FeO\,(crist.) + {}^1/_2C\,(grafito) = Fe\,(crist.) + {}^1/_2CO_2\,(g.)$

b) $FeO\,(crist.) + C\,(grafito) = Fe\,(crist.) + CO\,(g.)$

c) $FeO\,(crist.) + CO\,(g.) = Fe\,(crist.) + CO_2\,(g.)$

¿El desarrollo de cuál de estas reacciones es más probable?

313. ¿Cuáles de los óxidos enumerados pueden reducirse por el aluminio a 298 K: CaO, FeO, CuO, PbO, Fe_2O_3, Cr_2O_3?

314. ¿Cuáles de los óxidos enumerados pueden ser reducidos por el hidrógeno a metal libre a 298 K: CaO, ZnO, SnO_2, NiO, Al_2O_3?

315. Señalar cuáles de las reacciones de formación de los óxidos de nitrógeno y a qué temperaturas (altas o bajas) pueden desarrollarse espontáneamente en las condiciones tipo:

a) $2N_2\,(g.) + O_2\,(g.) = 2N_2O\,(g.)$; $\Delta H^\circ_{298} > 0$

b) $N_2\,(g.) + O_2\,(g.) = 2NO\,(g.)$; $\Delta H^\circ_{298} > 0$

c) $2NO\,(g.) + O_2\,(g.) = 2NO_2\,(crist.)$; $\Delta H^\circ_{298} < 0$

d) $NO\,(g.) + NO_2\,(g.) = N_2O_3\,(crist.)$; $\Delta H^\circ_{298} < 0$

e) $N_2\,(g.) + 2O_2\,(g.) = 2NO_2\,(g.)$; $\Delta H^\circ_{298} > 0$

Preguntas para autocontrol

316. Señalar para las siguientes reacciones

$H_2\,(g.) + O\,(g.) = H_2O\,(g.)$ (1)

$H_2\,(g.) + {}^1/_2O_2\,(g.) = H_2O\,(g.)$ (2)

$2H\,(g.) + O\,(g.) = H_2O\,(g.)$ (3)

la relación correcta de las variaciones tipo de la entalpía: a) $\Delta H_3^\circ < \Delta H_1^\circ < \Delta H_2^\circ$; b) $\Delta H_3^\circ > \Delta H_1^\circ > \Delta H_2^\circ$.

317. Señalar cuáles de los enunciados citados a continuación son válidos para las reacciones que transcurren en las condiciones tipo: a) las reacciones endotérmicas no pueden desarrollarse espontáneamente; b) las reacciones endotérmicas pueden desarrollarse a temperaturas bastante bajas; c) las reacciones endotérmicas pueden desarrollarse a temperaturas lo suficientemente altas, si la variación de la entropía de la reacción es positiva.

318. Sin realizar cálculos indicar para cuáles de los procesos enumerados la variación de la entropía es positiva:

a) $MgO\ (crist.) + H_2\ (g.) = Mg\ (crist.) + H_2O\ (liq.)$

b) $C\ (grafito) + CO_2\ (g.) = 2CO\ (g.)$

c) $CH_3COOH\ (aq.) = CH_3COO^-\ (aq.) + H^+\ (aq.)$

d) $4HCl\ (g.) + O_2\ (g.) = 2Cl_2\ (g.) + 2H_2O\ (g.)$

e) $NH_4NO_3\ (crist.) = N_2O\ (g.) + 2H_2O\ (g.)$

319. ¿En qué de los siguientes casos la reacción es posible a cualesquiera temperaturas: a) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$; b) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$; c) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$?

320. ¿En qué de los siguientes casos la reacción es irrealizable para cualesquiera temperaturas: a) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, b) $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$; c) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$?

321. Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, ¿en cuál de los casos la reacción puede desarrollarse espontáneamente: a) $|\Delta H| > |T\Delta S|$; b) $|\Delta H| < |T\Delta S|$?

322. Basándose en el signo de ΔG_{298}° de las siguientes reacciones

$PbO_2\ (crist.) + Pb\ (crist.) = 2PbO\ (crist.)$; $\quad \Delta G_{298}^\circ < 0$

$SnO_2\ (crist.) + Sn\ (crist.) = 2SnO\ (crist.)$; $\quad \Delta G_{298}^\circ > 0$

sacar la conclusión de qué grados de oxidación son más característicos para el plomo y el estaño: a) para el plomo +2, para el estaño +2; b) para el plomo +2, para el estaño +4; c) para el plomo +4, para el estaño +4.

323. ¿Cuál es el signo de ΔG del proceso de derretimiento del hielo para 263 K: a) $\Delta G > 0$; b) $\Delta G = 0$; c) $\Delta G < 0$?

324. Teniendo en cuenta que NO_2 (g.) tiene un color y N_2O_4 es incoloro, así como partiendo del signo de la variación de la entropía en la reacción $2NO_2(g.) = N_2O_4(g.)$, predecir cómo cambiará la coloración en el sistema $NO_2 - N_2O_4$ con el crecimiento de la temperatura: a) se intensificará; b) se debilitará.

2. Velocidad de la reacción química. Equilibrio químico

La velocidad de la reacción química se mide por la cantidad de sustancia que entra en reacción o que se forma como resultado de la reacción en una unidad de tiempo y en una unidad de volumen del sistema (para una reacción homogénea), *o bien, por una unidad de área de la superficie de separación de las fases* (para una reacción heterogénea)*.

En el caso de un proceso homogéneo que se desarrolla a volumen constante, *la velocidad de una reacción química homogénea se mide por la variación de la concentración de alguna de las sustancias reaccionantes en una unidad de tiempo.*

Esta definición puede expresarse por la ecuación $v = \pm \Delta C/\Delta t$, donde el signo «más» se refiere a la variación de la concentración de la sustancia que se forma como resultado de la reacción ($\Delta C > 0$), y el signo «menos», a la variación de la concentración de la sustancia que entra en reacción ($\Delta C < 0$).

La velocidad de la reacción depende de la naturaleza de las sustancias reaccionantes, de su concentración, temperatura y de la presencia de catalizadores en el sistema. En los casos en que para el desarrollo de la reacción es necesario el choque de dos partículas reaccionantes (moléculas, átomos), la dependencia de la velocidad de la reacción con las concentraciones se determina por la **ley de acción de masas** *a la temperatura constante, la velocidad de la reacción química es directamente proporcional al producto de las concentraciones de las sustancias reaccionantes.*

Así, por ejemplo, para la reacción del tipo de $A + B_2 \rightarrow AB_2$ la ley de acción de masas se expresa de la siguiente forma:

$$v = k[A]\cdot[B_2]$$

En esta ecuación [A] y [B_2] son las concentraciones de las sustancias que entran en reacción, y el coeficiente de proporcionalidad k *es la constante de velocidad de la reacción*, y su valor depende de la naturaleza de las sustancias reaccionantes.

Son mucho menos frecuentes los casos en que la reacción se lleva a cabo mediante el impacto de tres partículas reaccionantes. Por ejemplo, la reacción del tipo de $A + 2B \rightarrow AB_2$

* Debido a las dificultades que depara en muchos casos la determinación del área de la superficie de separación de las fases, la velocidad de la reacción heterogénea se refiere, con frecuencia, a una unidad de masa o de volumen de la fase sólida.

puede transcurrir según el mecanismo de choques triples:

$$A + B + B \rightarrow AB_2$$

En este caso, de acuerdo con la ley de acción de masas, se puede escribir

$v = k[A][B][B]$, es decir, $v = k[A][B]^2$

La probabilidad del choque simultáneo de más de tres partículas es extremadamente pequeña. Esta es la causa por la cual las reacciones en cuyas ecuaciones entre un número grande de partículas (por ejemplo: $4HCl + O_2 \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$) se desarrollan en varias etapas cada una de las cuales se realiza como resultado del choque de dos (con menor frecuencia, de tres) partículas. En estos casos la ley de acción de masas es aplicable a las distintas etapas del proceso, pero no a la reacción en su conjunto.

En las reacciones heterogéneas, las concentraciones de las sustancias que se encuentran en fase sólida, de ordinario, no sufren cambios en el curso de la reacción y, por lo tanto no se incluyen en la ecuación de la ley de acción de masas.

Ejemplo 1. Escribir las expresiones de la ley de acción de masas para las reacciones

a) $2NO\ (g.) + Cl_2\ (g.) \rightarrow 2NOCl\ (g.)$

b) $CaCO_3\ (crist.) \rightarrow CaO\ (crist.) + CO_2\ (g.)$

Solución. a) $v = k[NO]^2[Cl_2]$.

b) Por cuanto el carbonato cálcico es una sustancia sólida cuya concentración no varía en el curso de la reacción, la expresión buscada tendrá la forma: $v = k$, es decir, en el caso en cuestión, la velocidad de la reacción a una temperatura determinada es constante.

Ejemplo 2. ¿Cómo cambiará la velocidad de la reacción

$$2NO\ (g.) + O_2\ (g.) = 2NO_2\ (g.)$$

si el volumen del recipiente en que se realiza la reacción disminuye tres veces?

Solución. Antes de cambiar el volumen la velocidad de la reacción se expresaba por la ecuación:

$v = k[NO]^2[O_2]$

Como consecuencia de la disminución del volumen, la concentración de cada una de las sustancias reaccionantes aumentará tres veces. Por consiguiente, ahora tendremos

$v' = k(3[NO])^2(3[O_2]) = 27k[NO]^2[O_2]$

Al comparar las expresiones para v y v' hallamos que la velocidad de la reacción crecerá 27 veces.

La velocidad de la reacción (o de la constante de velocidad de la reacción) en función de la temperatura puede expresarse por la ecuación:

$$v_{t+10}/v_t = k_{t+10}/k_t = \gamma$$

Aquí, v_t y k_t son la velocidad y la constante de velocidad de la reacción a la temperatura t°C; v_{t+10} y k_{t+10}, las mismas magnitudes a la temperatura $(t + 10)$°C, y γ, *el coeficiente de temperatura de la velocidad de la reacción* cuyo valor, para la mayoría de las reacciones, se encuentra dentro de los límites de 2 a 4 (**regla de Van't Hoff**). En el caso general, si la temperatura cambió en Δt°C, la última ecuación se transforma tomando el aspecto:

$$v_{t+\Delta t}/v_t = k_{t+\Delta t}/k_t = \gamma^{\Delta t/10}$$

Ejemplo 3. El coeficiente de temperatura de la velocidad de la reacción es igual a 2,8. ¿Cuántas veces aumentará la velocidad de la reacción al elevarse la temperatura desde 20 hasta 75°C?

Solución. Por cuanto $\Delta t = 55$°C, resulta que designando la velocidad de la reacción a 20 y 75°C con v y v', respectivamente, se puede escribir:

$$\frac{v'}{v} = 2{,}8^{55/10} = 2{,}8^{5{,}5};$$

$$\log \frac{v'}{v} = 5{,}5 \log 2{,}8 = 5{,}5 \cdot 0{,}447 = 2{,}458$$

De aquí, $v'/v = 287$. La velocidad de la reacción aumentará 287 veces.

Como demuestra el último ejemplo, la velocidad de la reacción química aumenta en un grado sumamente considerable al elevarse la temperatura. Este hecho se debe a que el acto elemental de la reacción química no se desarrolla para cualquier choque de las moléculas reaccionantes: reaccionan solamente aquellas moléculas (*moléculas activas*) que poseen bastante energía para romper o debilitar los enlaces en las partículas iniciales creando con ello la posibilidad para la formación de moléculas nuevas. Por esta causa, cada reacción se caracteriza por una barrera energética determinada y, para salvarla, es necesaria la *energía de activación*, o sea, cierta energía en exceso (en comparación con la energía media de las moléculas a la temperatura dada) que deben poseer las moléculas para que su colisión sea eficaz, es decir, para que conduzca a la formación de una sustancia nueva. Con el aumento de la temperatura crece rápidamente el número de moléculas activas, lo

que da lugar, precisamente, al incremento brusco de la velocidad de la reacción.

La relación entre la constante de velocidad de la reacción k y la energía de activación (E_a, J/mol) se expresa mediante la **ecuación de Arrhenius**:

$$k = ZPe^{-E_a/RT}$$

Aquí, Z es el número de colisiones de las moléculas en un segundo en una unidad de volumen; e, la base de los logaritmos naturales ($e = 2{,}718...$); R, la constante universal de los gases ($8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); T, la temperatura, K, y P, el llamado *factor estérico* o *factor de probabilidad*.

La necesidad de introducir en la ecuación de Arrhenius el factor P se explica por el hecho de que las colisiones, incluso entre moléculas activas, no siempre conducen al desarrollo de la reacción, sino tan sólo en caso de una orientación recíproca determinada de las moléculas. El factor P es proporcional a la relación entre el número de orientaciones recíprocas de las moléculas favorables para el desarrollo de la reacción y el número total de las orientaciones posibles: cuanto mayor sea esta relación, con tanta mayor rapidez transcurrirá la reacción. Habitualmente, el factor estérico P es mucho menor que la unidad; este factor repercute con especial fuerza en las velocidades de las reacciones que se verifican con la participación de moléculas complejas (por ejemplo, de proteínas), cuando el número total de diferentes orientaciones posibles es muy grande, mientras que el de orientaciones favorables para el desarrollo de las reacciones es sumamente limitado.

Como se desprende de la ecuación de Arrhenius, la constante de velocidad de reacción es tanto mayor cuanto menor es la energía de activación.

Ejemplo 4. La transformación de la sustancia A en sustancia C se realiza de acuerdo con el esquema

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \xrightarrow{k_3} C$$

con la particularidad de que la segunda etapa de la reacción viene acompañada de absorción de calor; en este caso, $k_1 < k_2$ y $k_2 > k_3$. Representar de forma esquemática el diagrama energético del proceso y determinar el signo de ΔH para el proceso total.

Solución. Analicemos, primeramente, la parte del diagrama energético referente a la primera etapa de la reacción, o sea, a la transformación de la sustancia inicial A en el producto intermedio B (el tramo AB en la

fig. 4). Por cuanto la constante de velocidad de la reacción inversa (B → A), k_2, es mayor que la constante de velocidad de la reacción directa k_1, la energía de activación de la reacción inversa debe ser menor que la de la reacción directa ($E_a'' < E_a'$). Este hecho significa que como resultado de transformación de la sustancia A en sustancia B la energía del sistema aumenta (véase la fig. 4).

En lo que atañe a la segunda etapa de la reacción —la transformación de la sustancia B en producto final C (el tramo BC en la fig. 4)—, en este caso, por motivos

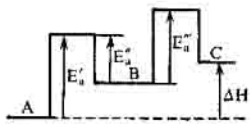


Figura 4. Diagrama energético de la reacción A ⇄ B ⇄ C.

análogos ($k_2 > k_3$), la barrera energética para el proceso B → C debe ser mayor que para el proceso B → A ($E_a''' > E_a''$). En correspondencia con lo expuesto, el máximo en el tramo BC debe ser más alto que en el BA.

Por fin, puesto que de acuerdo con los datos del problema la segunda etapa de la reacción es endotérmica ($\Delta H \to 0$), al estado final del sistema (la sustancia C) le debe corresponder un nivel más alto de energía que al estado intermedio (la sustancia B), lo que está reflejado, precisamente, en el diagrama. Como se ve, el desarrollo completo de la reacción viene acompañado de absorción del calor, es decir, $\Delta H > 0$.

La velocidad de la reacción química aumenta en presencia del catalizador. La acción del catalizador se explica por el hecho de que, con su participación, se crean compuestos intermedios inestables (*complejos activados*) cuya descomposición conduce a la formación de los productos de la reacción. En este caso la energía de activación de la reacción disminuye, convirtiéndose en activas algunas moléculas cuya energía era insuficiente para llevar a cabo la reacción en ausencia del catalizador. Como resultado, el número total de moléculas activas se acrecienta y aumenta la velocidad de reacción.

Como se infiere de la ecuación de Arrhenius en la cual E_a figura en calidad de exponente, incluso una disminución

pequeña de la energía de activación da lugar al incremento considerable de la velocidad de reacción. Así, por ejemplo, por la acción de los catalizadores biológicos —las ensimas— disminuye bruscamente la energía de activación de las reacciones químicas que se desarrollan en los organismos vivos de suerte que estas reacciones transcurren con bastante rapidez a temperaturas relativamente bajas.

Ejemplo 5. La energía de activación de cierta reacción en ausencia de catalizador es igual a 75,24 kJ/mol, y en presencia de catalizador esta energía es de 50,14 kJ/mol. ¿Cuántas veces aumentará la velocidad de reacción en presencia del catalizador si la reacción se desarrolla a 25°C?

Solución. Designemos con E_a la energía de activación de la reacción sin catalizador, y con E'_a, la misma con catalizador; las constantes de velocidad correspondientes, k y k'. Valiéndonos de la ecuación de Arrhenius hallamos:

$$\frac{k'}{k} = \frac{e^{-E'_a/RT}}{e^{-E_a/RT}} = e^{(E_a - E'_a)/RT}$$

De aquí:

$$\ln \frac{k'}{k} = 2{,}30 \log \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT}; \quad \log \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{2{,}30RT}$$

Al sustituir en la última ecuación los datos del problema, expresar la energía de activación en julios y tener en cuenta que $T = 298$ K, obtendremos:

$$\log \frac{k'}{k} = \frac{(75{,}24 - 50{,}14) \cdot 10^3}{2{,}30 \cdot 8{,}314 \cdot 298} = \frac{25{,}1 \cdot 10^3}{2{,}30 \cdot 8{,}314 \cdot 298} = 4{,}40$$

Definitivamente, hallamos: $k'/k = 2{,}5 \cdot 10^4$.

De este modo, la reducción de la energía de activación en 25,1 kJ llevó a que la velocidad de reacción aumentase 25 mil veces.

En el transcurso de la reacción química las concentraciones de las sustancias iniciales disminuyen; de conformidad con la ley de acción de masas esta circunstancia da lugar a la disminución de la velocidad de reacción. Si la reacción es reversible, es decir, puede desarrollarse tanto en sentido directo, como inverso, tendremos que con el correr del tiempo la velocidad de la reacción inversa aumentará debido a que se elevan las concentraciones de los productos de la reacción. Cuando las velocidades de las reacciones directa e inversa se hacen iguales, llega el estado de *equilibrio químico*, y cesa la variación ulterior de las concentraciones de las sustancias participantes en la reacción.

En el caso de una reacción química reversible

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

la dependencia de las velocidades de las reacciones directa ($v_{\rightarrow}$) e inversa ($v_{\leftarrow}$) respecto a las concentraciones de las sustancias reaccionantes se expresa por las relaciones:

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow}[A][B]; \quad v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow}[C][D]$$

En estado de equilibrio químico $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$, es decir $k_{\rightarrow}[A][B] = k_{\leftarrow}[C]$. De aquí:

$$k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K$$

Aquí, K es la *constante de equilibrio* de la reacción.

Las concentraciones que entran en la expresión de la constante de equilibrio llevan el nombre de *concentraciones de equilibrio*. La constante de equilibrio es una magnitud constante a la temperatura dada que expresa la relación entre las concentraciones de equilibrio de los productos de reacción (el numerador) y las de las sustancias iniciales (el denominador). Cuanto mayor es la constante de equilibrio, tanto más «a fondo» se desarrolla la reacción, es decir, tanto mayor es el rendimiento de sus productos.

En la termodinámica química se demuestra que para el caso general de la reacción química

$$aA + bB + \ldots \rightleftarrows cC + dD + \ldots$$

es válida la expresión análoga para la constante de equilibrio de la reacción:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d \ldots}{[A]^a [B]^b \ldots}$$

En la expresión para la constante de equilibrio de una reacción heterogénea, al igual que en la de la ley de acción de masas entran tan sólo las concentraciones de las sustancias que se encuentran en fase líquida o gaseosa, puesto que las concentraciones de las sustancias sólidas, por regla general, quedan constantes.

Catalizador no influye en el valor de la constante de equilibrio por cuanto éste rebaja de la misma manera la energía de activación de las reacciones directa e inversa y, debido a ello, hace variar en igual medida las velocidades de la reacción directa y de la inversa. El catalizador solamente acelera la consecución del equilibrio, pero no influye en el rendimiento cuantitativo de los productos de reacción.

Ejemplo 6. En el sistema A (g.) + 2B (g.) = C (g.) las concentraciones de equilibrio son iguales a: [A] = 0,06 mol/l;

[B] = 0,12 mol/l, y [C] = 0,216 mol/l. Hallar la constante de equilibrio de la reacción y las concentraciones iniciales de las sustancias A y B.

Solución. La constante de equilibrio de la reacción dada se expresa por la ecuación:

$$K = \frac{[C]}{[A][B]^2}$$

Sustituyendo en ésta los datos del problema, obtenemos

$$K = \frac{0,216}{0,06 \cdot (0,12)^2} = 2,5$$

Para determinar las concentraciones iniciales de las sustancias A y B debemos tener en cuenta que, de acuerdo con la ecuación de la reacción, a partir de 1 mol de A y 2 moles de B se forma 1 mol de C. Puesto que por los datos del problema en cada litro del sistema se formaron 0,216 moles de sustancia C, se entiende que en este caso se gastaron 0,216 moles de sustancia A y $0,216 \cdot 2 = 0,432$ moles de B. De este modo, las concentraciones iniciales buscadas son:

$[A_0] = 0,06 + 0,216 = 0,276$ mol/l;

$[B_0] = 0,12 + 0,432 = 0,552$ mol/l

Ejemplo 7. En un recipiente cerrado se mezclaron 8 moles de SO_2 y 4 moles de O_2. La reacción se desarrolla a temperatura constante. Para el momento de equilibrio en la reacción entra el 80% de la cantidad inicial de SO_2. Determinar la presión de la mezcla gaseosa durante el equilibrio si la presión de partida constituía 300 kPa.

Solución. La ecuación de la reacción que se desarrolla es:

$$2SO_2\,(g.) + O_2\,(g.) \rightleftarrows 2SO_3\,(g.)$$

De acuerdo con los datos del problema, en la reacción entró el 80%, es decir, 6,4 moles de SO_2, quedándose sin consumir 1,6 moles de SO_2. Conforme a la ecuación de la reacción, por cada 2 moles de SO_2 se gasta 1 mol de O_2, con la particularidad de que se forman 2 moles de SO_3. En consecuencia, por 6,4 moles de SO_2 en la reacción entraron 3,2 moles de O_2 y se formaron 6,4 moles de SO_3; quedaron sin consumir $4 - 3,2 = 0,8$ moles de O_2.

De este modo, antes de desarrollarse la reacción, el número total de moles de los gases constituía $8 + 4 = 12$ moles, y después de llegar al equilibrio $1,6 + 0,8 + 6,4 = 8,8$ moles. En un recipiente cerrado,

a temperatura constante, la presión de la mezcla gaseosa es proporcional a la cantidad total de los gases que la integran. Por consiguiente, la presión durante el equilibrio (P) se determinará a partir de la proporción $12 : 8{,}8 = 300 : P$, de donde

$$P = 8{,}8 \cdot 300/12 = 220 \text{ kPa}$$

Ejemplo 8. A cierta temperatura la constante de disociación del yoduro de hidrógeno en sustancias simples es igual a $6{,}25 \cdot 10^{-2}$. Hallar el tanto por ciento de HI que se disocia a esta temperatura.

Solución. La ecuación de la reacción de disociación de HI es:

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

Designemos la concentración inicial de HI por medio de C (mol/l). Si para el momento de establecerse el equilibrio entre cada C moles de yoduro de hidrógeno se han disociado x moles, en este caso, de acuerdo con la ecuación de la reacción, se han formado 0,5 moles de H_2 y 0,5 moles de I_2. Así, pues, las concentraciones de equilibrio constituyen:

$$[HI] = (C - x) \text{ mol/l}; \quad [H_2] = [I_2] = 0{,}5x \text{ mol/l}$$

Sustituyamos estos valores en la expresión para la constante de equilibrio de la reacción:

$$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}; \quad 6{,}25 \cdot 10^{-2} = \frac{0{,}5x \cdot 0{,}5x}{(C-x)^2}$$

Extrayendo la raíz cuadrada de ambos miembros de la ecuación obtendremos:

$$0{,}25 = 0{,}5x/(C - x) \quad \text{de donde} \quad x = 0{,}333C$$

De este modo, para el momento de llegar el equilibrio se ha disociado el 33,3% de la cantidad inicial de yoduro de hidrógeno.

Cuando cambian las condiciones de desarrollo de la reacción (la temperatura, presión, concentración de cualquier sustancia participante en la reacción) las velocidades de los procesos directo e inverso varían de distinto modo, y el equilibrio químico se altera. Como resultado del desarrollo prevaleciente de la reacción en una de las direcciones posibles se establece un nuevo equilibrio químico distinto del inicial. El proceso de transición de un estado de equilibrio al equilibrio nuevo, se denomina *desplazamiento del equilibrio químico*. La dirección de este desplazamiento está sujeta al **principio de Le Chatelier:**

Si sobre un sistema que se encuentra en estado de equilibrio químico se ejerce cierta influencia, el equilibrio se desplazará en una dirección tal que la influencia ejercida resulte debilitada.

Así, por ejemplo, la elevación de la temperatura conduce al desplazamiento del equilibrio en la dirección de la reacción que viene acompañada de absorción de calor, es decir, de enfriamiento del sistema; el aumento de la presión provoca el desplazamiento del equilibrio en la dirección de la disminución del número total de moles de las sustancias gaseosas, es decir, en la dirección que lleva a la disminución de la presión; la eliminación del sistema de uno de los productos de la reacción conduce al desplazamiento del equilibrio en el sentido de la reacción directa; la disminución de la concentración de una de las sustancias iniciales da lugar al desplazamiento del equilibrio en el sentido de la reacción inversa.

Ejemplo 9. ¿En qué dirección se desplazará el equilibrio en los sistemas

a) $CO\ (g.) + Cl_2\ (g.) \rightleftarrows COCl_2\ (g.)$

b) $H_2\ (g.) + I_2\ (g.) \rightleftarrows 2HI\ (g.)$

si a temperatura invariable aumentamos la presión disminuyendo el volumen de la mezcla gaseosa?

Solución. a) El desarrollo de la reacción en el sentido directo conduce a la disminución del número total de moles de los gases, es decir, a la disminución de la presión en el sistema. Por esta causa, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el aumento de presión provoca el desplazamiento del equilibrio en el sentido de la reacción directa.

b) El desarrollo de la reacción no viene acompañado de variación del número de moles de los gases y, por consiguiente, no conduce al cambio de la presión. En este caso la variación de la presión no provoca el desplazamiento del equilibrio.

La constante de equilibrio K_T de la reacción química está relacionada con la variación tipo de la energía de Gibbs de esta reacción ΔG°_T por medio de la ecuación

$$\Delta G^\circ_T = -2{,}3\ RT \log K_T$$

A la temperatura de 298 K (25°C) esta ecuación se transforma tomando el siguiente aspecto:

$$\Delta G^\circ_{298} = -5{,}69 \log K_{298}$$

donde ΔG°_{298} se expresa en kJ/mol.

Como demuestran las últimas ecuaciones, el signo negativo de ΔG° es posible solamente en el caso de que $\log K > 0$, es decir, $K > 1$, mientras que el positivo, si $\log K < 0$, o sea, $K < 1$. Esto significa que para los valores negativos de ΔG° el equilibrio está desplazado en el sentido de la dirección directa y el rendimiento de los productos de la reacción es relativamente grande; para el signo positivo de ΔG° el equilibrio resulta desplazado en la dirección de la reacción inversa y el rendimiento de los productos de la reacción directa es relativamente pequeño. En relación con ello conviene subrayar que el signo de ΔG° indica la posibilidad o imposibilidad de desarrollo de la reacción tan sólo en condiciones tipo cuando todas las sustancias reaccionantes se encuentran en estados tipo. Ahora bien, en el caso general la posibilidad (o imposibilidad) de desarrollo de la reacción viene determinada por el signo de ΔG, y no de ΔG°.

Ejemplo 10. Haciendo uso de los datos de referencia hallar el valor aproximado de la temperatura para la cual la constante de equilibrio de la reacción de formación del gas de agua C (grafito) + H_2O (g.) $\rightleftarrows$ CO (g.) + H_2 (g.) es igual a la unidad. Despreciar la dependencia de ΔH° y ΔS° respecto a la temperatura.

Solución. De la ecuación

$$\Delta G^\circ_T = -2{,}3\, RT \log K_T$$

se infiere que para $K_T = 1$ la energía (función) tipo (energía estándar) de Gibbs de una reacción química es igual a cero. Entonces, de la relación

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T$$

se desprende que para la temperatura correspondiente

$\Delta H^\circ_T = T\Delta S^\circ_T$, de donde

$$T = \Delta H^\circ_T / \Delta S^\circ_T$$

De conformidad con los datos del problema, para el cálculo se pueden utilizar los valores de ΔH°_{298} y ΔS°_{298} de la reacción que encontramos en la tabla 5 del Apéndice:

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{\text{form CO}} - \Delta H^\circ_{\text{form } H_2O} = -110{,}5 - (-241{,}8) = 131{,}3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{298} = S^\circ_{298\ CO} + S^\circ_{298\ H_2} - S^\circ_{298\ C} - S^\circ_{298\ H_2O} =$$

$$= 197{,}5 + 130{,}5 - 5{,}7 - 188{,}7 = 133{,}6 \text{ J/K} = 0{,}1336 \text{ kJ/K}$$

De aquí: $T = 131{,}3/0{,}1336 = 983$ K.

Problemas

325. Hallar el valor de la constante de velocidad de la reacción $A + B \rightarrow AB$ si para las concentraciones de las sustancias A y B iguales a 0,05 y 0,01 mol/l, respectivamente, la velocidad de reacción es igual a $5 \cdot 10^{-5}$ mol/(l·min).

326. ¿Cuántas veces variará la velocidad de la reacción $2A + B \rightarrow A_2B$, si la concentración de la sustancia A aumenta dos veces y la de la sustancia B disminuye dos veces?

327. ¿Cuántas veces se debe aumentar la concentración de la sustancia B_2 en el sistema $2A_2\ (g.) + B_2\ (g.) = 2A_2B\ (g.)$ para que, al disminuir 4 veces la concentración de la sustancia A, la velocidad de la reacción directa no cambie?

328. En dos recipientes de igual capacidad se han introducido: en el primero, 1 mol de gas A y 2 moles de gas B; en el segundo, 2 moles de gas A y 1 mol de gas B. La temperatura en ambos recipientes es una misma. ¿Se diferenciará o no la velocidad de reacción entre los gases A y B en dichos recipientes si la misma se expresa: a) por la ecuación $v_1 = k_1 [A] [B]$; b) por la ecuación $v_2 = k_2 [A]^2 [B]$?

329. Al pasar cierto tiempo después del comienzo de la reacción $3A + B \rightarrow 2C + D$ las concentraciones de las sustancias constituían: $[A] = 0{,}03$ mol/l; $[B] = 0{,}01$ mol/l; $[C] = 0{,}008$ mol/l. ¿Cuáles son las concentraciones iniciales de las sustancias A y B?

330. En el sistema $CO + Cl_2 = COCl_2$ la concentración del CO aumentó desde 0,03 hasta 0,12 mol/l, y la del cloro, desde 0,02 hasta 0,06 mol/l. ¿Cuántas veces aumentó la velocidad de la reacción directa?

331. La reacción entre las sustancias A y B se expresa por la ecuación $A + 2B \rightarrow C$. Las concentraciones iniciales constituyen: $[A]_0 = 0{,}03$ mol/l, $[B]_0 = 0{,}05$ mol/l. La constante de velocidad es igual a 0,4. Hallar la velocidad inicial de reacción y la velocidad de reacción al transcurrir cierto tiempo cuando la concentración de la sustancia A disminuya en 0,01 mol/l.

332. ¿Cómo cambiará la velocidad de la reacción $2NO\ (g.) + O_2\ (g.) \rightarrow 2NO_2\ (g.)$ si: a) aumenta 3 veces la presión en el sistema; b) se disminuye 3 veces el volumen del sistema; c) aumenta 3 veces la concentración de NO?

333. Dos reacciones se verifican a 25° C con igual velocidad. El coeficiente de temperatura de la velocidad de la primera reacción es igual a 2,0, y de la segunda, 2,5. Hallar

la relación entre las velocidades de estas reacciones a 95° C.

334. ¿A qué es igual el coeficiente de temperatura de la velocidad de reacción, si al elevarse la temperatura en 30 grados la velocidad de reacción aumenta 15,6 veces?

335. El coeficiente de temperatura de la velocidad de cierta reacción es igual a 2,3. ¿Cuántas veces aumentará la velocidad de esta reacción si la temperatura se eleva en 25 grados?

336. A 150° C cierta reacción finaliza durante 16 min. Tomando igual a 2,5 el coeficiente de temperatura de la velocidad de reacción calcular qué tiempo es necesario para terminar dicha reacción si la misma se realiza: a) a 200° C; b) a 80° C.

337. ¿Variará o no el valor de la constante de velocidad de la reacción: a) al sustituir un catalizador por otro; b) al cambiar las concentraciones de las sustancias reaccionantes?

338. ¿Depende o no el efecto térmico de la reacción de su energía de activación? Argumentar la respuesta.

339. ¿Para qué reacción —la directa o la inversa— la energía de activación es mayor, si la reacción directa se desarrolla con desprendimiento de calor?

340. ¿Cuántas veces aumentará la velocidad de la reacción que transcurre a 298 K, si su energía de activación disminuye en 4 kJ/mol?

341. ¿A qué es igual la energía de activación de una reacción, si al aumentar la temperatura desde 290 hasta 300 K su velocidad incrementa 2 veces?

342. ¿Cuál es valor de la energía de activación de la reacción cuya velocidad a 300 K es 10 veces mayor que a 280 K?

343. La energía de activación de la reacción O_3 (g.) + + NO (g.) → O_2 (g.) + NO_2 (g.) es igual a 10 kJ/mol. ¿Cuántas veces cambiará la velocidad de la reacción al aumentar la temperatura desde 27 hasta 37° C?

344. ¿Depende o no el coeficiente de temperatura de la velocidad de reacción del valor de la energía de activación? Argumentar la respuesta.

345. ¿Depende o no el valor de la energía de activación de la reacción, en el caso de catálisis heterogénea, del área de la superficie del catalizador y de la estructura de ésta?

346. La reacción $2H_2$ (g.) + O_2 (g.) → $2H_2O$ (g.) se verifica con el desprendimiento de calor. Sin embargo, para que la reacción se inicie, es necesario calentar la mezcla inicial de gases. ¿Cómo explicar este hecho?

347. Representar esquemáticamente el diagrama energético de la reacción exotérmica $A + B \rightleftharpoons AB$. ¿Cuál de las reacciones —la directa o la inversa— se caracteriza por la mayor constante de velocidad?

348. Representar esquemáticamente el diagrama energético de la reacción $A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \overset{k_3}{\rightleftharpoons} C$, si $k_1 > k_2 > k_3$ y para la reacción en su conjunto $\Delta H > 0$.

349. ¿Por qué en la reacción en cadena $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ la iniciación de la cadena comienza con el radical $Cl\cdot$, y no con el $H\cdot$?

350. La reacción $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ transcurre en un recipiente cerrado y a temperatura constante, las sustancias de partida se han tomado en cantidades equivalentes. Para el momento de llegar el equilibrio queda el 50% de la cantidad inicial de CO. Determinar la presión de la mezcla gaseosa en equilibrio, si la presión inicial era igual a 100 kPa (750 mm de Hg).

351. En un recipiente cerrado se ha establecido el equilibrio: CO_2 (g.) + H_2 (g.) $\rightleftharpoons$ CO (g.) + H_2O (g.); la constante de equilibrio es igual a la unidad. Determinar: a) el tanto por ciento de CO_2 que se someterá a la transformación en CO a la temperatura dada si se mezclan 1 mol de CO_2 y 5 moles de H_2? b) ¿en qué relaciones de volumen se han mezclado CO_2 y H_2 si para el momento de establecerse el equilibrio en la reacción ha entrado el 90% de la cantidad inicial de hidrógeno?

352. Para el estado de equilibrio en el sistema

$$N_2 (g.) + 3H_2 (g.) \rightleftharpoons 2NH_3 (g.); \quad \Delta H^\circ = -92{,}4 \text{ kJ}$$

las concentraciones de las sustancias participantes son iguales a: $[N_2] = 3$ mol/l; $[H_2] = 9$ mol/l; $[NH_3] = 4$ mol/l. Determinar: a) las concentraciones iniciales de H_2 y N_2; b) ¿en qué dirección se desplazará el equilibrio con el crecimiento de la temperatura? c) ¿en qué dirección se desplazará el equilibrio si se disminuye el volumen del vaso de reacción?

353. La constante de equilibrio de la reacción FeO (crist.) + CO (g.) $\rightleftharpoons$ Fe (crist.) + CO_2 (g.) para cierta temperatura es igual a 0,5. Hallar las concentraciones de equilibrio de CO y CO_2 si las concentraciones iniciales de estas sustancias constituían: $[CO]_0 = 0{,}05$ mol/l, $[CO_2]_0 = 0{,}01$ mol/l.

354. El equilibrio en el sistema H_2 (g.) + I_2 (g.) $\rightleftharpoons$ 2HI (g.) se ha establecido para las siguientes concentraciones: $[H_2] = 0{,}025$ mol/l; $[I_2] = 0{,}005$ mol/l; $[HI] =$

= 0,09 mol/l. Determinar las concentraciones iniciales del yodo e hidrógeno.

355. Para cierta temperatura el equilibrio en el sistema $2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$ se ha establecido con las siguientes concentraciones: $[NO_2] = 0{,}006$ mol/l; $[NO] = 0{,}024$ mol/l. Hallar la constante de equilibrio de la reacción y la concentración inicial de NO_2.

356. Para la reacción H_2 (g.) + Br_2 (g.) $\rightleftarrows$ 2HBr (g.), a cierta temperatura $K = 1$. Determinar el tanto por ciento (en volumen) de cada componente de la mezcla reactiva en equilibrio si la mezcla inicial tenía 3 moles de H_2 y 2 moles de Br_2.

357. La constante de equilibrio de la reacción A (g.) + B (g.) $\rightleftarrows$ C (g.) + D (g.) es igual a la unidad. Hallar el tanto por ciento de sustancia A que se someterá a la transformación si se mezclan 3 moles de sustancia A y 5 moles de sustancia B?

358. Después de mezclar los gases A y B en el sistema A (g.) + B (g.) $\rightleftarrows$ C (g.) + D (g.) se establece el equilibrio para las siguientes concentraciones: $[B] = 0{,}05$ mol/l; $[C] = 0{,}02$ mol/l. La constante de equilibrio de la reacción es igual a $4 \cdot 10^{-2}$. Hallar las concentraciones iniciales de las sustancias A y B.

359. Hallar la constante de equilibrio de la reacción $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ si la concentración inicial de N_2O_4 era de 0,08 mol/l y para el momento de llegar el equilibrio se ha disociado el 50% de N_2O_4.

360. En un recipiente cerrado se desarrolla la reacción AB (g.) $\rightleftarrows$ A (g.) + B (g.). La constante de equilibrio de la reacción es igual a 0,04, y la concentración de equilibrio de la sustancia B constituye 0,02 mol/l. Hallar la concentración inicial de la sustancia AB. Hallar el tanto por ciento de sustancia AB que se ha descompuesto.

361. La constante de equilibrio de la reacción A + B $\rightleftarrows$ C + D es igual a la unidad. La concentración inicial de $[A]_0 = 0{,}02$ mol/l. Hallar el tanto por ciento de sustancia A que se someta a la transformación si las cantidades iniciales de $[B]_0$ son iguales a 0,02; 0,1 y 0,2 mol/l.

362. El sistema

$$C\ (\text{grafito}) + CO_2\ (g.) \rightleftarrows 2CO\ (g.); \quad \Delta H^\circ = 172{,}5\ kJ$$

se encuentra en estado de equilibrio. Señalar: a) ¿cómo cambiará el contenido de CO en la mezcla en equilibrio con la elevación de la temperatura, siendo invariable la presión? ¿con el crecimiento de la presión total siendo

invariable la temperatura? b) ¿cambiará o no la constante de equilibrio al aumentar la presión total y con la temperatura invariable? ¿al aumentar la temperatura? ¿al introducir en el sistema un catalizador?

363. ¿En qué dirección se desplazarán los equilibrios:

$$2CO\ (g.) + O_2\ (g.) \rightleftarrows 2CO_2\ (g.); \quad \Delta H^\circ = -566\ kJ$$
$$N_2\ (g.) + O_2\ (g.) \rightleftarrows 2NO\ (g.); \quad \Delta H^\circ = 180\ kJ$$

a) al disminuir la temperatura? b) al aumentar la presión?

364. ¿Cómo influirá en el equilibrio de las siguientes reacciones

$$2H_2\ (g.) + O_2\ (g.) \rightleftarrows 2H_2O\ (g.); \quad \Delta H^\circ = -483{,}6\ kJ$$
$$CaCO_3\ (crist.) \rightleftarrows CaO\ (crist.) + CO_2\ (g.); \quad \Delta H^\circ = 179\ kJ$$

a) el aumento de la presión; b) el aumento de la temperatura?

365. Señalar por medio de qué variaciones de concentraciones de las sustancias reaccionantes se puede desplazar a la derecha el equilibrio de la reacción $CO_2\ (g.) + C\ (grafito) \rightleftarrows 2CO\ (g.)$.

366. ¿En qué dirección se desplazará el equilibrio de la reacción $A_2\ (g.) + B_2\ (g.) \rightleftarrows 2AB\ (g.)$ si la presión aumenta 2 veces y, simultáneamente, la temperatura se eleva en 10 grados centígrados? Los coeficientes de temperatura de las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales a 2 y 3, respectivamente. ¿Cuál es el signo de ΔH° de esta reacción?

367. Valiéndose de los datos insertados en las tablas calcular las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones a 298 y 1000 K:

a) $H_2O\ (g.) + CO\ (g.) \rightleftarrows CO_2\ (g.) + H_2\ (g.)$

b) $CO_2\ (g.) + C\ (grafito) \rightleftarrows 2CO\ (g.)$

c) $N_2\ (g.) + 3H_2\ (g.) \rightleftarrows 2NH_3\ (g.)$

Despreciar las variaciones de ΔH° y ΔS° en función de la temperatura.

368. Calcular la temperatura para la cual la constante de equilibrio de la reacción $2NO_2\ (g.) \rightleftarrows N_2PO_4\ (g.)$ es igual a la unidad. ¿En qué dirección se desplazará el equilibrio a la temperatura más baja que la hallada?

369. Considerando que ΔH° y ΔS° de la reacción $4HCl\ (g.) + O_2\ (g.) \rightleftarrows 2H_2O\ (g.) + 2Cl_2\ (g.)$ no dependen de la temperatura, hallar la temperatura para la cual la constante de equilibrio de esta reacción es igual a la unidad.

370. La variación tipo de la función de Gibbs para la reacción $A + B \rightleftarrows AB$ a 298 K es igual a -8 kJ/mol. Las concentraciones iniciales son $[A]_0 = [B]_0 = 1$ mol/l. Hallar la constante de equilibrio de la reacción y las concentraciones de equilibrio de las sustancias A, B y AB.

371. ¿Por qué razón la reacción, prácticamente, no transcurre a pesar de que ΔG° de la reacción es negativa? ¿Por medio de qué procedimientos, en semejantes casos, es posible conseguir el desarrollo de la reacción?

372. Para la reacción A_2 (g.) + B_2 (g.) $\rightleftarrows$ 2AB (g.) el valor de ΔG° en cierto intervalo de temperaturas es positivo. ¿Significa este hecho que la sustancia AB no puede obtenerse en este intervalo de temperaturas por interacción directa entre A_2 y B_2? Argumentar la respuesta.

Preguntas para autocontrol

373. ¿Cómo cambiará la velocidad de la reacción $2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$ si el volumen del vaso de reacción aumenta 2 veces: a) disminuirá 4 veces; b) disminuirá 8 veces; c) aumentará 4 veces; d) aumentará 8 veces?

374. ¿Cómo se explica el aumento de la velocidad de reacción al introducir en el sistema un catalizador: a) por la disminución de la energía de activación; b) por el aumento de la energía cinética media de las moléculas; c) por el crecimiento del número de choques; d) por el incremento del número de moléculas activas?

375. ¿Cuáles de las acciones enumeradas conducirán a la variación de la constante de velocidad de reacción: a) variación de la presión; b) variación de la temperatura; c) variación del volumen del vaso de reacción; d) introducción en el sistema de un catalizador; e) variación de la concentración de las sustancias reaccionantes?

376. ¿Qué influencia ejerce el mezclado sobre la velocidad de una reacción química heterogénea: a) aumenta en todos los casos la velocidad de la reacción; b) aumenta en algunos casos la velocidad de la reacción; c) no influye en la velocidad de la reacción?

377. ¿Es que el aumento de la velocidad de reacción con el aumento de la temperatura es provocado, principalmente por: a) el aumento de la energía cinética media de las moléculas; b) por el incremento del número de moléculas activas; c) el crecimiento del número de impactos?

378. A la temperatura de 20° C la constante de velocidad de cierta reacción es igual a 10^{-4} min^{-1}, y a 50° C, 8×10^{-4} min^{-1}. ¿A qué es igual el coeficiente de temperatura de la velocidad de la reacción: a) 2; b) 3; c) 4?

379. ¿La velocidad de qué reacciones aumenta con el crecimiento de la temperatura: a) cualesquiera que sean; b) aquellas que se desarrollan con el desprendimiento de energía; c) aquellas que se desarrollan con absorción de energía?

380. Si la constante de velocidad de una reacción (k') es mayor que la de otra (k''), ¿qué relación entre las energías de activación de estas reacciones es correcta: a) $E'_a > E''_a$; b) $E'_a < E''_a$; c) es imposible determinar?

381. ¿Cuáles de las acciones enumeradas conducirán a la variación del valor de la constante de equilibrio de las reacciones químicas: a) variación de la presión; b) variación de la temperatura; c) sustitución del catalizador; d) variación de las concentraciones de las sustancias reaccionantes?

382. Si se disminuye 2 veces el volumen del vaso de reacción cerrado en que se estableció el equilibrio $2SO_2$ (g.) + $+ O_2$ (g.) $\rightleftarrows 2SO_3$ (g.), entonces, ¿será que: a) las velocidades de las reacciones directa e inversa se quedarán iguales; b) la velocidad de la reacción directa se hará 2 veces mayor que la de la inversa; c) el equilibrio no se desplazará; d) el equilibrio se desplazará a la derecha; e) el equilibrio se desplazará a la izquierda?

383. ¿Qué acciones sobre el sistema $4HCl$ (g.) + O_2 (g.) $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows 2Cl_2$ (g.) + $2H_2O$ (g.) provocarán el desplazamiento del equilibrio a la izquierda: a) el aumento de la concentración de O_2; b) el aumento de la concentración de Cl_2; c) el aumento de la presión; d) el aumento del volumen del vaso de reacción?

384. ¿En qué dirección se desplazará el equilibrio en el sistema $4Fe$ (crist.) + $3O_2$ (g.) $\rightleftarrows 2Fe_2O_3$ (crist.) al aumentar la presión: a) en el sentido de la reacción directa; b) en el sentido de la reacción inversa; c) no se desplazará?

385. ¿Por medio de qué acciones sobre el sistema A (g.) + $+$ B (g.) $\rightleftarrows$ AB (g.) se puede aumentar la concentración de equilibrio del producto de la reacción AB si la magnitud ΔH° de la reacción es negativa: a) introduciendo en el sistema un catalizador; b) elevando la temperatura; c) disminuyendo la temperatura; d) introduciendo en el vaso de reacción una cantidad suplementaria de sustancia B?

386. Para cierta reacción $\Delta G^\circ < 0$. ¿Cuáles de los enunciados citados a continuación son correctos: a) la constante de equilibrio de la reacción es mayor que la unidad; b) la constante de equilibrio de la reacción es menor que la

unidad; c) en la mezcla de equilibrio prevalecen las sustancias iniciales; d) en la mezcla de equilibrio prevalecen los productos de reacción?

387. Para cierta reacción que transcurre espontáneamente $\Delta S^\circ < 0$. ¿Cómo cambiará la constante de equilibrio con el crecimiento de la temperatura: a) aumentará; b) disminuirá; c) no se puede determinar a partir de los datos del problema?

388. Con la elevación de la temperatura el valor de la constante de equilibrio de la reacción H_2O (g.) $\rightleftarrows$ H_2 (g.) + $+ {}^1/_2O_2$ (g.) se acrecienta. ¿Cuál es el signo de ΔH°_{298} de esta reacción: a) $\Delta H^\circ > 0$; b) $\Delta H^\circ < 0$; c) no se puede determinar a base de los datos del problema?

389. Para cierta reacción $\Delta G^\circ > 0$. ¿Cuáles de los enunciados citados a continuación son correctos: a) $K > 1$; b) $K < 1$; c) en la mezcla de equilibrio prevalecen los productos de reacción; d) en la mezcla de equilibrio prevalecen las sustancias iniciales?

390. La constante de equilibrio de cierta reacción a 293 K es igual a $5 \cdot 10^{-3}$, y a 1000 K, $2 \cdot 10^{-6}$. ¿Cuál es el signo de ΔH° de esta reacción: a) $\Delta H^\circ > 0$; b) $\Delta H^\circ < 0$?

6. Disoluciones

1. Modos de expresar la cantidad de soluto en la disolución. Solubilidad

La cantidad de soluto en la disolución puede expresarse ya sea por unidades adimensionales —tanto por uno o tanto por ciento—, o bien, por magnitudes dimensionales, las concentraciones. A continuación se dan a conocer los modos de expresar la cantidad de soluto en la disolución, los cuales se utilizan en la química con mayor frecuencia:

Modos de expresar la cantidad de soluto en la disolución	*Definición*
Tanto por ciento en masa (C)	Relación porcentual entre la masa del soluto y la masa total de la disolución: por ejemplo, $C = 9{,}25\%$ (en masa)
Fracción molar (N_i)	Relación de la cantidad de soluto (o del disolvente) a la suma de cantidades de todas las sustancias que se encuentran en la disolución. Por ejemplo, en el sistema que consta del disolvente y una

sola sustancia disuelta la fracción molar de la última (N_2) es igual a

$$N_2 = n_2/(n_1 + n_2)$$

y la parte molar del disolvente (N_1) es igual a

$$N_1 = n_1/(n_1 + n_2)$$

donde n_1 y n_2 son, respectivamente, la cantidad de sustancia del disolvente y la cantidad de soluto

Concentración molar o molaridad (C_M o M)	Relación de la cantidad de soluto al volumen de la disolución; por ejemplo, la disolución 1,5 M o $C_M = 1{,}5$ mol/l
Concentración molal o molalidad (m)	Relación de la cantidad de soluto a la masa del disolvente; por ejemplo, $m = 1{,}5$ mol/kg (H_2O)
Concentración equivalente o normalidad (C_N o N)	Relación del número de equivalentes químicos de soluto al volumen de la disolución; por ejemplo, la disolución 0,75 N o $C_N = 0{,}75$ mol/l

Ejemplo 1. 50 g de hidrato cristalino $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ están disueltos en 250 g de agua. Calcular el tanto por ciento en masa del hidrato cristalino y del sulfato de hierro(II) anhidro en la disolución.

Solución. La masa de la disolución obtenida constituye 300 g. Hallamos el tanto por ciento en masa del hidrato cristalino a partir de la proporción:

300 g de disolución — 100%
50 g de hidrato cristalino — x%

$$x = 50 \cdot 100/300 = 16{,}7\%$$

Ahora calculemos la masa de la sal anhidra en 50 g de hidrato cristalino. La masa molar de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ es igual a 278 g/mol, y la masa molar de $FeSO_4$ constituye 152 g/mol. La cantidad de $FeSO_4$ en 50 g de $FeSO_4 \times \times 7H_2O$ se hallará a partir de la proporción:

$$278 : 152 = 50 : x \qquad x = 50 \cdot 152/278 = 27{,}4 \text{ g}$$

De aquí, el tanto por ciento en masa de la sal anhidra en 300 g de disolución es igual a:

$$C = 27{,}4 \cdot 100/300 = 9{,}1\%$$

Ejemplo 2. Hallar las masas de agua y de vitriolo azul $CuSO_4 \times \times 5H_2O$ necesarias para preparar 1 litro de disolución que contiene 8% (en masa) de sal anhidra. La densidad de la disolución al 8% de $CuSO_4$ es igual a 1,084 g/ml.

Solución. La masa de 1 litro de disolución obtenida constituirá $1{,}084 \cdot 1000 = 1084$ g. Esta disolución debe con-

tener 8% de sal anhidra, es decir, 1084·0,08 = 86,7 g. La masa de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (la masa molar es de 249,7 g/mol) que contiene 86,7 g de sal anhidra (la masa molar es de 159,6 g/mol) se hallará a partir de la proporción:

$$249{,}7:159{,}6 = x:86{,}7;$$

$$x = 249{,}7 \cdot 86{,}7/159{,}6 = 135{,}6 \text{ g}$$

La masa de agua necesaria para preparar la disolución constituirá 1084 — 135,6 = 948,4 g.

Ejemplo 3. ¿Qué volumen de ácido sulfúrico al 96% (en masa) (densidad $\rho = 1{,}84$ g/ml) y qué masa de agua se deben tomar para la preparación de 100 ml de una disolución al 15% (en masa) de H_2SO_4 ($\rho = 1{,}10$ g/ml).

Solución. Hallemos la masa de 100 ml de disolución al 15% de H_2SO_4. Esta constituye 100·1,10 = 110 g. La masa de H_2SO_4 contenida en 110 g de esta disolución es igual a 15·110/100 = 16,5 g.

Ahora hallemos el volumen de la disolución al 96% que contiene 16,5 g de H_2SO_4. 1 ml de disolución de 1,84 g de masa contiene 1,84·0,96 = 1,77 g de H_2SO_4. Por consiguiente, el volumen buscado de la disolución inicial de H_2SO_4 es igual a 16,5/1,77 = 9,32 ml.

Así, pues, para preparar 100 ml de disolución al 15% de H_2SO_4 se requieren 9,32 ml de disolución al 96% de H_2SO_4 y 110 — 16,5 = 93,5 g de H_2O.

Ejemplo 4. ¿Qué masa de agua hay que añadir a 200 ml de disolución al 30% (en masa) de NaOH ($\rho = 1{,}33$ g/ml) para obtener una disolución al 10% de álcali?

Solución. La masa de 200 ml de disolución inicial de NaOH es igual a 200·1,33 = 266 g. Esta disolución contiene 30% de NaOH, es decir, 266·0,3 = 79,8 g. Según los datos del problema esta masa constituirá un 10% de la masa total de la disolución diluida. Entonces, la masa de la disolución obtenida será igual a (79,8/10)·100 = 798 g. Por lo tanto, a la disolución inicial es necesario añadir 798 — 266 = 532 g de agua.

Ejemplo 5. Hallar la molalidad y fracción molar del soluto en una disolución al 67% (en masa) de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Solución. La masa de sacarosa en 1000 g de agua la hallamos a partir de la proporción:

$$1000:33 = x:67; \quad x = 67 \cdot 1000/33 = 2030 \text{ g}$$

Por cuanto la masa molar de sacarosa es igual a 342 g/mol, la molalidad $m = 2030/342 = 5{,}96$ mol/kg.

La fracción molar del soluto $N_2 = n_2/(n_1 + n_2)$. 100 g de disolución contienen 67 g de sacarosa y 33 g de agua, de donde $n_1 = 33/18 = 1{,}83$ moles y $n_2 = 67/342 = 0{,}196$ moles. En consecuencia:

$$N_2 = 0{,}196/(1{,}83 + 0{,}196) = 0{,}097$$

Ejemplo 6. Hallar la molalidad, la normalidad y la molaridad de la disolución al 15% (en masa) de H_2SO_4 ($\rho = 1{,}10$ g/ml).

Solución. Para calcular la molalidad hallemos primeramente la masa del ácido sulfúrico en 100 g de agua:

$$1000:85 = x:15; \quad x = 15 \cdot 1000/85 = 176{,}5 \text{ g}$$

La masa molar de H_2SO_4 es igual a 98 g/mol; por consiguiente, $m = 176{,}5/98 = 1{,}80$ mol/kg.

Para calcular la normalidad y la molaridad de la disolución hallemos la masa del ácido sulfúrico contenida en 1000 ml (es decir, $1000 \cdot 1{,}1 = 1100$ g) de disolución:

$$1100:100 = y:15; \quad y = 1100 \cdot 15/100 = 165 \text{ g}$$

La masa equivalente del ácido sulfúrico es igual a 49 g/mol. Por consiguiente, $C_N = 165/49 = 3{,}37$ N y $C_M = 165/98 = 1{,}68$ mol/l.

Ejemplo 7. ¿Qué volúmenes de disoluciones 2 *M* y 6 *M* de HCl deben mezclarse para preparar 500 ml de disolución 3 *M*? Se desprecia la variación del volumen debida al mezclado.

Solución. 500 ml de la disolución 3 *M* contienen $0{,}5 \cdot 3 = 1{,}5$ moles de HCl. Designemos con x el volumen requerido de la disolución 6 *M*, en este caso, el volumen necesario de la disolución 2 *M* es igual a $(0{,}5 - x)$ l, x l de la disolución 6 *M* contienen $6x$ moles de HCl, y $(0{,}5 - x)$ l de la disolución 2 *M*, $2\,(0{,}5 - x)$ moles de HCl. Por cuanto la cantidad total de HCl en la disolución debe ser igual a 1,5 moles, se puede escribir:

$$6x + 2\,(0{,}5 - x) = 1{,}5; \quad x = 0{,}125 \text{ l}$$

Esto significa que para preparar la disolución requerida es necesario tomar 125 ml de disolución 6 M y 375 ml de disolución 2 *M* de HCl.

Ejemplo 8. Para neutralizar 42 ml de H_2SO_4 resultó necesario añadir 14 ml de álcali 0,3 N. Determinar la molaridad de la disolución de H_2SO_4.

Solución. Por cuanto las sustancias reaccionan en cantidades equivalentes, se puede escribir:

$$C_{N,\,\text{ác}} V_{\text{ác}} = C_{N,\,\text{ál}} V_{\text{ál}}$$

donde $C_{N,\,ác}$ y $C_{N,\,ál}$ son las normalidades del ácido y del álcali, y $v_{ác}$ y $v_{ál}$, los volúmenes correspondientes. Por lo tanto

$$C_{N,\,ác} \cdot 42 = 14 \cdot 0{,}3; \quad C_{N,\,ác} = 14 \cdot 0{,}3/42 = 0{,}1$$

es decir, la concentración del ácido es 0,1 N. El equivalente químico del ácido sulfúrico es igual a 0,5 moles. De aquí, la molaridad del ácido constituye $0{,}1 \cdot 0{,}5 = 0{,}05$ mol/l.

La solubilidad de una sustancia se mide por la cantidad de la sustancia en su disolución saturada. De ordinario, la solubilidad de los sólidos y los líquidos se expresa por medio del valor del *coeficiente de solubilidad*, o sea, por la masa de la sustancia que, en condiciones dadas, se disuelve en 100 g de disolvente dando lugar a la formación de una disolución saturada.

La solubilidad de los gases, con frecuencia, se caracteriza por el *coeficiente de absorción* el cual expresa el volumen del gas que se disuelve en un volumen del disolvente formando una disolución saturada. De acuerdo con la **ley de Henry** *la masa del gas que se disuelve a temperatura constante en el volumen dado del líquido es directamente proporcional a la presión parcial del gas.* De la ley de Henry se infiere que el volumen del gas que se disuelve (y, por consiguiente, también el coeficiente de absorción) no depende, a la temperatura dada, de la presión parcial del gas.

Ejemplo 9. A 60° C una disolución saturada de KNO_3 contiene 52,4% (en masa) de sal. Hallar el coeficiente de solubilidad de la sal a esta temperatura.

Solución. Hallamos el coeficiente de solubilidad a partir de la proporción:

a 47,6 g de H_2O corresponden 52,4 g de KNO_3
a 100 g de H_2O corresponden x g de KNO_3

$$x = 100 \cdot 52{,}4/47{,}6 = 110 \text{ g}$$

De este modo, la solubilidad de KNO_3 a 60° C es igual a 110 g en 100 g de H_2O.

Ejemplo 10. Durante el enfriamiento de 300 g de una disolución al 15% (en masa), una parte del soluto precipitó, de modo que la concentración de la disolución se hizo igual a 8%. A qué es igual la masa de la sustancia precipitada?

Solución. 300 g de disolución al 15% contienen 45 g de soluto y 255 g de disolvente. Durante el enfriamiento la cantidad de disolvente quedó invariable. El contenido

de soluto en 255 g de disolvente lo hallamos a partir de la proporción:

92 g de disolvente contienen 8 g de sustancia
255 g de disolvente contienen x g de sustancia

$$x = 8 \cdot 255/92 = 22{,}2 \text{ g}$$

Así, pues, durante el enfriamiento de la disolución precipitaron $45 - 22{,}2 = 22{,}8$ g de soluto.

Ejemplo 11. A 0° C los coeficientes de absorción del oxígeno y nitrógeno son iguales a 0,049 y 0,23, respectivamente. Una mezcla gaseosa que contiene un 20% (en volumen) de O_2 y un 80% (en volumen) de N_2 la agitaron con agua a 0° C hasta obtener una disolución saturada. Hallar el tanto por ciento (en volumen) de cada gas disuelto en agua.

Solución. Según los datos del problema en 1 l de agua se disuelven 49 ml de O_2 y 23 ml de N_2. Sin embargo, estos volúmenes no se pueden comparar directamente puesto que las presiones parciales de los gases disueltos son distintas, constituyendo, en correspondencia, 0,2 y 0,8 respecto a la presión total de la mezcla gaseosa. Si esta última se toma igual a la unidad, entonces, los volúmenes del oxígeno y nitrógeno disueltos, reducidos a esta presión, serán $49 \cdot 0{,}2 = 9{,}8$ ml de O_2 y $23 \cdot 0{,}8 = 18{,}4$ ml de N_2; el volumen total de los gases disueltos constituirá, en consecuencia, $9{,}8 + 18{,}4 = 28{,}2$ ml. Hallamos el tanto por ciento de cada gas:

$9{,}8 \cdot 100/28{,}2 = 35\%$ (en volumen) de O_2 y

$18{,}4 \cdot 100/28{,}2 = 65\%$ (en volumen) de N_2

Problemas

391. Hallar el tanto por ciento en masa de glucosa en una disolución que contiene 280 g de agua y 40 g de glucosa.
392. ¿Cuántos gramos de Na_2SO_3 se necesitarán para preparar 5 l de disolución al 8% (en masa) ($\rho = 1{,}075$ g/ml)?
393. 1 ml de una disolución al 25% (en masa) contiene 0,458 g de soluto. ¿Cuál es la densidad de esta disolución?
394. A partir de 400 g de una disolución al 50% (en masa) de H_2SO_4 eliminaron, por evaporación, 100 g de agua. Hallar el tanto por ciento en masa de H_2SO_4 en la disolución restante.
395. A la temperatura de 25° C la solubilidad de NaCl es igual a 36,0 g en 100 g de agua. Hallar el tanto por ciento en masa de NaCl en una disolución saturada.

396. ¿Cuántos gramos de una disolución al 30% (en masa) de NaCl deben añadirse a 300 g de agua para obtener una disolución al 10% de la sal?

397. ¿En qué masa de agua hay que disolver 67,2 l de HCl (el volumen es medido en condiciones normales) para obtener una disolución al 9% (en masa) de HCl?

398. ¿Qué masa de una disolución al 20% (en masa) de KOH se debe añadir a 1 kg de disolución al 50% (en masa) para obtener una disolución al 25%?

399. Determinar el tanto por ciento en masa de sustancia en una disolución obtenida mezclando 300 g de una disolución al 25% (en masa) y 400 g de una disolución al 40% (en masa) de dicha sustancia.

400. A partir de 400 g de una disolución al 20% (en masa) durante el enfriamiento se separaron 50 g de soluto. Hallar el tanto por ciento en masa de esta sustancia en la disolución restante.

401. ¿Qué volumen de agua se debe añadir a 100 ml de disolución al 20% (en masa) de H_2SO_4 ($\rho = 1,14$ g/ml) para obtener una disolución al 5%?

402. A 500 ml de HNO_3 al 32% (en masa) ($\rho = 1,20$ g/ml) añadieron 1 l de agua. Hallar el tanto por ciento en masa de HNO_3 en la disolución obtenida?

403. ¿Hasta qué volumen deben diluirse 500 ml de una disolución al 20% (en masa) de NaCl ($\rho = 1,152$ g/ml) para obtener una disolución al 4,5% ($\rho = 1,029$ g/ml)?

404. Hallar el tanto por ciento en masa de ácido nítrico en una disolución, 1 l de la cual contiene 224 g de HNO_3 ($\rho = 1,12$ g/ml).

405. La densidad de una disolución al 26% (en masa) de KOH es igual a 1,24 g/ml. ¿Cuántos moles de KOH se encuentran en 5 l de disolución?

406. Para preparar una disolución al 5% (en masa) de $MgSO_4$ se tomaron 400 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Hallar la masa de la disolución obtenida.

407. ¿Cuántos moles de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ deben añadirse a 100 moles de agua para obtener una disolución al 10% (en masa) de $MgSO_4$?

408. Determinar el tanto por ciento en masa de $CuSO_4$ en una disolución obtenida disolviendo 50 g de vitriolo azul $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en 450 g de agua.

409. ¿En qué masa de agua se disuelven 25 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ para obtener una disolución al 8% (en masa) de $CuSO_4$?

410. ¿Cuántos gramos de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ se deben disolver en 800 g de agua para obtener una disolución al 10% (en masa) de Na_2SO_4?

411. ¿Cuántos gramos de una disolución al 2% (en masa) de $AgNO_3$ formarán, reaccionando con un exceso de NaCl, 14,35 g de precipitado de AgCl?
412. ¿Cuántos litros de NH_3 (el volumen es medido en condiciones normales) se deben disolver en 200 g de una disolución al 10% (en masa) de NH_4OH para obtener una disolución al 15% de NH_4OH?
413. ¿Cuántos gramos de SO_3 se deben disolver en 400 g de H_2O para obtener una disolución al 15% (en masa) de H_2SO_4?
414. Hallar la masa de $NaNO_3$ necesaria para preparar 300 ml de una disolución 0,2 *M*.
415. ¿Cuántos gramos de Na_2CO_3 contienen 500 ml de una disolución 0,25 N?
416. ¿Qué volumen de una disolución 0,1 N contiene 8 g de $CuSO_4$?
417. Para neutralizar 30 ml de una disolución 0,1 N de álcali se necesitaron 12 ml de disolución de ácido. Determinar la normalidad del ácido.
418. Hallar la molaridad de una disolución al 36,2% (en masa) de HCl cuya densidad es de 1,18 g/ml.
419. ¿Qué volumen de una disolución 1 M y qué volumen de una disolución 1 N contienen 114 g de $Al_2(SO_4)_3$?
420. La solubilidad del cloruro de cadmio a 20° C es igual a 114,1 g en 100 g de agua. Calcular el tanto por ciento en masa y la molalidad de $CdCl_2$ en la disolución saturada.
421. ¿Cuántos mililitros de una disolución al 96% (en masa) de H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ g/ml) se deben tomar para la preparación de 1 l de una disolución 0,25 N?
422. ¿Cuántos mililitros de una disolución 0,5 *M* de H_2SO_4 se pueden preparar a partir de 15 ml de una disolución 2,5 M?
423. ¿Qué volumen de una disolución 0,1 M de H_3PO_4 puede prepararse a partir de 75 ml de una disolución 0,75 N?
424. ¿Qué volumen de una disolución 6,0 M de HCl debe tomarse para preparar 25 ml de una disolución 2,5 M de HCl?
425. La densidad de una disolución al 40% (en masa) de HNO_3 es igual a 1,25 g/ml. Calcular la molaridad y la molalidad de esta disolución.
426. Calcular el tanto por ciento en masa de hidróxido de sodio en una disolución 9,28 N de NaOH ($\rho = 1,310$ g/ml).
427. Calcular las fracciones molares de alcohol y agua en una disolución al 96% (en masa) de alcohol etílico.

428. En 1 kg de agua están disueltos 666 g de KOH; la densidad de la disolución es igual a 1,395 g/ml. Hallar: a) el tanto por ciento en masa de KOH; b) la molaridad; c) la molalidad; d) las partes molares de álcali y de agua.

429. La densidad de una disolución al 15% (en masa) de H_2SO_4 es igual a 1,105 g/ml. Calcular: a) la normalidad; b) la molaridad; c) la molalidad de la disolución.

430. La densidad de una disolución al 9% (en masa) de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ es igual a 1,035 g/ml. Calcular: a) la concentración de la sacarosa en g/l; b) la molaridad; c) la molalidad de la disolución.

431. Determinar la masa del agua necesaria para preparar una disolución de cloruro de sodio que contiene 1,50 moles de NaCl por 1000 g de H_2O si se tienen 10 g de NaCl?

432. ¿Qué volumen de una disolución 2 N de H_2SO_4 se necesitará para preparar 500 ml de una disolución 0,5 N?

433. ¿Qué volumen de una disolución 0,05 N puede obtenerse a partir de 100 ml de disolución 1 N?

434. ¿Qué volumen de una disolución 2 M de Na_2CO_3 debe tomarse para preparar 1 l de disolución 0,25 N?

435. ¿Cuántos mililitros de ácido clorhídrico concentrado (ρ = 1,19 g/ml) que contiene 38% (en masa) de HCl se deben tomar para la preparación de 1 l de disolución 2 N?

436. A 100 ml de H_2SO_4 al 96% (en masa) (la densidad es igual a 1,84 g/ml) se añadieron 400 ml de agua. Como resultado se obtuvo una disolución de 1,220 g/ml de densidad. Calcular su concentración equivalente y el tanto por ciento en masa de H_2SO_4.

437. Calcular la normalidad del ácido clorhídrico concentrado (la densidad es igual a 1,18 g/ml) que contiene 36,5% (en masa) de HCl.

438. ¿Qué volumen de ácido sulfúrico al 10% (en masa) (ρ = 1,07 g/ml) se necesitará para neutralizar una disolución que contiene 16,0 g de NaOH?

439. Se tiene una disolución, 1 l de la cual contiene 18,9 g de HNO_3, así como otra disolución que contiene en 1 l 3,2 g de NaOH. ¿En qué relación de volumen se deben mezclar estas disoluciones para obtener una disolución neutra?

440. ¿Qué volumen de una disolución 0,2 N de álcali se necesitará para sedimentar, en forma de $Fe(OH)_3$, todo el hierro contenido en 100 ml de disolución 0,5 N de $FeCl_3$?

441. ¿Cuántos gramos de $CaCO_3$ precipitarán si a 400 ml de disolución 0,5 N de $CaCl_2$ se añade una disolución en exceso de sosa?

442. Para neutralizar 20 ml de una disolución 1 N de ácido se necesitaron 8 ml de disolución de NaOH. ¿Cuántos gramos de NaOH contiene 1 l de esta disolución?

443. Para neutralizar 40 ml de disolución de álcali se gastaron 25 ml de disolución 0,5 N de H_2SO_4. ¿Cuál es la normalidad de la disolución de álcali? ¿Qué volumen de una disolución 0,5 N de HCl se necesitaría para la misma finalidad?

444. Para neutralizar una disolución que contiene 2,25 g de ácido se necesitaron 25 ml de disolución 2 N de álcali. Determinar la masa equivalente del ácido.

445. Para neutralizar 20 ml de disolución 1 l de la cual contiene 12 g de álcali se gastaron 24 ml de disolución 0,25 N de ácido. Calcular la masa equivalente del álcali.

446. ¿Qué volumen de una disolución al 15% (en masa) de H_2SO_4 ($\rho = 1{,}10$ g/ml) se necesitará para disolver totalmente 24,3 g de Mg? ¿27,0 g de Al?

447. Para la completa sedimentación de $BaSO_4$ a partir de 100 g de una disolución al 15% (en masa) de $BaCl_2$ se necesitaron 14,4 ml de H_2SO_4. Hallar la normalidad de la disolución de H_2SO_4.

448. En 500 g de agua están disueltos, en caliente, 300 g de NH_4Cl. ¿Qué masa de NH_4Cl se depositará de la disolución al enfriarla hasta 50° C si la solubilidad de NH_4Cl a esta temperatura es igual a 50 g en 100 g de agua?

449. La solubilidad del perclorato de potasio a 70° C es igual a 30,2 g, y a 30° C es igual a 10,1 en 100 g de agua. ¿Cuántos gramos de perclorato de potasio se separarán a partir de 70 g de una disolución saturada a 70° C si ésta se enfría hasta 30° C?

450. El coeficiente de solubilidad del sulfato de cobre a 30° C es igual a 25 g en 100 g de H_2O. ¿Será saturada a esta temperatura una disolución al 18% de la sal?

451. ¿Cuántos gramos de nitrato de potasio cristalizarán a partir de 105 g de disolución saturada a 60° C si ésta se enfría hasta 0° C? Los coeficientes de solubilidad de la sal a las temperaturas indicadas son iguales a 110 y 13 g en 100 g de H_2O, respectivamente.

452. 1 l de agua está saturado con CO_2 a 0° C a la presión de 506,6 kPa (3800 mm de Hg). ¿Qué volumen ocupará el gas disuelto si éste se desprende del agua y se reduce a condiciones normales? La solubilidad de CO_2 a 0° C es igual a 171 ml en 100 ml de H_2O.

453. La solubilidad del amoníaco a 20° C es igual a 702 ml en 1 ml de agua. Determinar el tanto por ciento en masa del amoníaco en una disolución saturada. La presión parcial de NH_3 se considera igual a la presión atmosférica normal.

454. A 0° C en 1 l de agua se disuelven 4,62 l de H_2S. ¿A qué presión se debe disolver H_2S para obtener una disolución al 5% (en masa)?

455. Admitiendo que el aire atmosférico contiene 21% (en volumen) de O_2 y 79% (en volumen) de N_2, calcular la composición centesimal (en volumen) del aire separado del agua que tenía la temperatura de 20° C. A esta temperatura el coeficiente de absorción del oxígeno es igual a 0,031, y del nitrógeno, 0,0154.

456. Una mezcla gaseosa que contenía 40% (en volumen) de N_2O y 60% (en volumen) de NO se disolvía en agua hasta una plena saturación de la última a 17° C y presión constante. Calcular el tanto por ciento (en volumen) de cada componente de la mezcla gaseosa después de separarse ésta del agua, si para 17° C los coeficientes de absorción de N_2O y NO constituyen 0,690 y 0,050, respectivamente.

457. El coeficiente de absorción de CO_2 a 0° C es igual a 1,71. ¿A qué presión la solubilidad de CO_2 en agua a la misma temperatura será igual a 16 g/l?

2. Efectos energéticos durante la formación de las disoluciones

Se denomina *entalpía de disolución* de las sustancias la variación de la entalpía durante la disolución de 1 mol de esta sustancia en un disolvente dado.

Se debe tener en cuenta que la entalpía de disolución depende de la temperatura y de la cantidad de disolvente tomado. Los valores insertados en el presente apartado se refieren —si no se dan otras indicaciones— a la temperatura ambiente (de 18 a 20° C) y a disoluciones diluidas (de 400 a 800 moles de agua por 1 mol de soluto).

Ejemplo 1. Durante la disolución de 10 g de cloruro de amonio en 233 g de agua la temperatura disminuyó en 2,80 grados. Determinar la entalpía de disolución de NH_4Cl.
Solución. Durante la disolución de la cantidad tomada de sal se forma una disolución bastante diluida cuyo calor específico (c) puede tomarse igual al del agua, es decir, igual a 4,18 J/(g·K). La masa total de la disolución (m) es de 243 g. Por la disminución de la tempera-

tura (Δt) hallamos la cantidad de calor absorbido:

$$Q = cm\,\Delta t = 4{,}18 \cdot 243\ (-2{,}80) = -2844\ \text{J} \approx$$

$$\approx -2{,}84\ \text{kJ}$$

Por consiguiente, la variación de la entalpía durante la disolución de 10 g de sal constituye 2,84 kJ. La masa molar de NH_4Cl es igual a 53,5 g/mol. De aquí, la entalpía de disolución de la sal es:

$$\Delta H = 2{,}84 \cdot 53{,}5/10 = 15{,}2\ \text{kJ/mol}$$

Ejemplo 2. Durante la disolución de 10 g de cloruro de calcio anhidro en agua se liberaron 6,82 kJ, y al disolverse en agua 10 g de hidrato cristalino $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ se absorbieron 0,87 kJ. Calcular la entalpía de formación del hidrato cristalino a partir de la sal anhidra y agua.

Solución. El proceso de disolución de la sal anhidra puede representarse desarrollándose en dos etapas:

$$CaCl_2\ (\text{crist.}) + 6H_2O\ (\text{líq.}) = CaCl_2 \cdot 6H_2O\ (\text{crist.}) \quad (\Delta H_1)$$

$$CaCl_2 \cdot 6H_2O\ (\text{crist.}) + nH_2O\ (\text{líq.}) =$$

$$= CaCl_2\ (\text{disolución}) + (n + 6)H_2O\ (\text{disolución}) \quad (\Delta H_2)$$

Aquí, ΔH_1 es la entalpía de formación del hidrato cristalino, y ΔH_2, la entalpía de su disolución.

El proceso total se expresará por medio de la ecuación

$$CaCl_2\ (\text{crist.}) + (n + 6)H_2O\ (\text{líq.}) =$$

$$= CaCl_2\ (\text{disolución}) + (n + 6)H_2O\ (\text{disolución}) \quad (\Delta H_3)$$

donde ΔH_3 es la entalpía de disolución de la sal anhidra. De acuerdo con la ley de Hess, $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$, de donde $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$. Para hallar la magnitud buscada (ΔH_1) es necesario, por lo tanto, calcular la entalpía de disolución de la sal anhidra (ΔH_3) y del hidrato cristalino (ΔH_2).

La masa molar de $CaCl_2$ es igual a 111 g/mol. Por cuanto la variación de la entalpía durante la disolución de 10 g de $CaCl_2$ constituye 6,82 kJ, resulta que

$$\Delta H_3 = (-6{,}82) \cdot 111/10 = -75{,}7\ \text{kJ/mol}$$

La masa molar de $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ es igual a 219 g/mol, de aquí:

$$\Delta H_2 = 0{,}87 \cdot 219/10 = 19{,}1\ \text{kJ/mol}$$

Definitivamente, para la entalpía de formación del hidrato cristalino obtenemos:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -75{,}7 - 19{,}1 =$$

$$= -94{,}8\ \text{kJ/mol}$$

Problemas

458. A disolverse 10 g de NaOH en 250 g de agua, la temperatura se elevó en 9,70° C. Determinar la entalpía de disolución de NaOH, tomando el calor específico de la disolución igual a 4,18 J/(g·K).

459. Durante la disolución de un mol de H_2SO_4 en 800 g de agua la temperatura se elevó en 22,4 K. Determinar la entalpía de disolución de H_2SO_4 si el calor específico de la disolución se toma igual a 3,76 J/(g·K).

460. La entalpía de disolución de NH_4NO_3 en agua es igual a 26,7 kJ/mol. ¿Cuántos grados bajará la temperatura al disolverse 20 g de NH_4NO_3 en 180 g de H_2O, si tomamos igual a 3,76 J/(g·K) el calor específico de la disolución que se obtiene?

461. Al disolverse 8 g de $CuSO_4$ en 192 g de agua, la temperatura se elevó en 3,95 grados. Determinar la entalpía de formación de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ a partir de la sal anhidra y agua si se conoce que la entalpía de disolución del hidrato cristalino es de 11,7 kJ/mol y el calor específico de la disolución es igual a 4,18 J/(g·K).

462. La entalpía de disolución de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ en agua es igual a 78,6 kJ/mol. Calcular cuántos grados bajará la temperatura al disolverse 0,5 moles de esta sal en 1000 g de agua si el calor específico de la disolución se toma igual a 4,18 J/(g·K).

3. Propiedades físico-químicas de las disoluciones diluidas de no electrólitos

Las disoluciones diluidas de no electrólitos poseen una serie de propiedades (*propiedades coligativas*) cuya expresión cuantitativa depende tan sólo del número de partículas del soluto que se encuentran en la disolución y de la cantidad del disolvente. Algunas propiedades coligativas de las disoluciones se utilizan para la determinación de la masa molecular del soluto.

La dependencia de estas propiedades respecto a la concentración viene expresada por las siguientes ecuaciones:

1. Disminución de la presión de vapor del disolvente por encima de la disolución, Δp **(ley de Raoult)**

$$p_1 = N_1 p_0; \quad \Delta p = p_0 - p_1 = N_2 p_0 = p_0 \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Aquí p_1 es la presión parcial del vapor saturado del disolvente sobre la disolución; p_0, la presión del vapor saturado sobre el disolvente puro; N_1, la parte molar del disolvente;

N_2, la parte molar del soluto; n_1, la cantidad del disolvente y n_2, la cantidad del soluto.

2. Disminución de la temperatura de cristalización de la disolución, Δt_{cris}

$$\Delta t_{cris} = Km$$

Aquí K es la constante crioscópica del disolvente, y m, la concentración molal del soluto.

3. Aumento de la temperatura de ebullición de la disolución, Δt_{eb}

$$\Delta t_{eb} = Em$$

Aquí E es la constante ebulloscópica del disolvente.

4. Presión osmótica, P, kPa

$$P = C_M RT$$

Aquí C_M es la concentración molar; R, la constante de los gases [8,31 J/(mol·K)], y T, la temperatura, K.

A continuación se insertan los valores de las constantes crioscópicas y ebulloscópicas de algunos disolventes:

	K	E
Agua	1,86	0,52
Benceno	5,1	2,57
Alcohol etílico	—	1,16
Eter dietílico	1,73	2,02

Examinemos unos ejemplos de solución de los problemas valiéndonos de las relaciones insertadas.

Ejemplo 1. A 25° C la presión del vapor saturado del agua constituye 3,166 kPa (23,75 mm de Hg). Hallar, a la misma temperatura, la presión del vapor saturado sobre la disolución acuosa al 5% de carbamida (urea) $CO(NH_2)_2$.

Solución. Para realizar el cálculo basándose en la fórmula $p_1 = N_1 p_0$ es necesario calcular la fracción molar del disolvente N_1. 100 g de disolución contienen 5 g de carbamida (la masa molar es de 60,05 g/mol) y 95 g de agua (la masa molar es de 18,02 g/mol). Las cantidades de agua y de carbamida son iguales, respectivamente, a:

$$n_1 = 95/18{,}02 = 5{,}272 \text{ mol}; \quad n_2 = 5/60{,}05 = 0{,}083 \text{ mol}$$

Determinamos la fracción molar del agua:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{5{,}272}{5{,}272 + 0{,}083} = \frac{5{,}272}{5{,}355} = 0{,}985$$

Por consiguiente,

$p_1 = 0{,}985 \cdot 3{,}166 = 3{,}119$ kPa (o bien, 23,31 mm de Hg)

Ejemplo 2. Calcular a qué temperatura debe cristalizarse la disolución que contiene 54 g de glucosa $C_6H_{12}O_6$ en 250 g de agua.

Solución. Calculando respecto a 1000 g de H_2O la cantidad de glucosa en la disolución es igual a 216 g. Por cuanto la masa molar de la glucosa constituye 180 g/mol resulta que la molalidad de la disolución es $m = 216/180 = 1{,}20$ mol por 1000 g de H_2O.

Por la fórmula $\Delta t_{cris} = Km$ hallamos: $\Delta t_{cris} = 1{,}86 \cdot 1{,}20 = 2{,}23°$ C. Por lo tanto, la disolución se cristalizará a $-2{,}23°$ C.

Ejemplo 3. La disolución que contiene 8 g de cierta sustancia hierve en 100 g de éter dietílico a 36,86° C, en tanto que el éter puro hierve a 36,50° C. Determinar la masa molecular de la sustancia disuelta.

Solución. De los datos del problema hallamos: $\Delta t_{eb} = 36{,}86 - 35{,}60 = 1{,}26$ grados. A partir de la ecuación $\Delta t_{eb} = Em$ determinamos la molalidad de la disolución:

$1{,}26 = 2{,}02\, m$; $m = 1{,}26/2{,}02 = 0{,}624$ moles por 1000 g de éter

De los datos del problema se desprende que en 1000 g de disolvente se encuentran 80 g de soluto. Por cuanto esta masa corresponde a 0,624 moles, la masa molar de la sustancia se hallará de la relación:

$M = 80/0{,}624 = 128{,}2$ g/mol

La masa molecular del soluto es igual a 128,2.

Ejemplo 4. A 20° C la presión osmótica de la disolución cuyos 100 ml contienen 6,33 g de hematina, sustancia colorante de la sangre, es igual a 243,4 kPa. Determinar la fórmula molecular si se conoce la composición elemental [en % (en masa)] de la hematina: 64,6% de C; 5,2% de H; 8,8% de N; 12,6% de O y 8,8% de Fe.

Solución. De la ecuación $P = C_M RT$ hallamos la molaridad de la disolución

$243{,}4 = C_M \cdot 8{,}31 \cdot 293$;

$C_M = 243{,}4/(8{,}31 \cdot 293) = 0{,}1$ mol/l

Ahora calculamos la masa molecular de la hematina. De los datos del problema se deduce que 1 l de disolución contiene 63,3 g de hematina; esto constituye 0,1 mol. De este modo, la masa molar de la hematina es igual a 63,3/0,1 = 633 g/mol, y la masa molecular es de 633. Determinamos la fórmula empírica de la hematina. Al designar el número de átomos de C, H, N, O y Fe en la molécula de hematina con x, y, z, m y n, respectivamente, podemos escribir:

$$x : y : z : m : n = \frac{64,6}{12} : \frac{5,2}{1} : \frac{8,8}{14} : \frac{12,6}{16} : \frac{8,8}{56} =$$

$$= 5,38 : 5,2 : 0,629 : 0,788 : 0,157 =$$

$$= 34,3 : 33,1 : 4,0 : 5,0 : 1 \approx 34 : 33 : 4 : 5 : 1$$

Por consiguiente, la fórmula empírica de la hematina es $C_{34}H_{33}N_4O_5Fe$. A esta fórmula corresponde la masa molecular igual a 633 (puesto que $34 \cdot 12 + 33 \cdot 1 + 4 \cdot 14 + 5 \cdot 16 + 56 \cdot 1 = 633$), lo que coincide con el valor hallado anteriormente. Así, pues, la fórmula molecular de la hematina es la misma que la empírica: $C_{34}H_{33}N_4O_5Fe$.

Problemas

463. ¿A qué es igual la presión osmótica de una disolución 0,5 M de glucosa $C_6H_{12}O_6$ a 25° C?

464. Calcular la presión osmótica de una disolución que contiene 16 g de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ en 350 g de H_2O a 293 K. Considerar que la densidad de la disolución es igual a la unidad.

465. ¿Cuántos gramos de glucosa $C_6H_{12}O_6$ deben encontrarse en 0,5 l de disolución para que su presión osmótica (a igual temperatura) sea la misma que la de una disolución, 1 l de la cual contiene 9,2 g de glicerina $C_3H_5(OH)_3$?

466. Se añadieron 300 ml de agua a 100 ml de una disolución acuosa 0,5 M de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$. ¿A qué es igual la presión osmótica de la disolución obtenida a 25° C?

467. A 25° C la presión osmótica de cierta disolución acuosa es igual a 1,24 MPa. Calcular la presión osmótica de la disolución a 0° C.

468. A 25° C la presión osmótica de la disolución cuyos 200 ml contienen 2,80 g de compuesto macromolecular es igual a 0,70 kPa. Hallar la masa molecular del soluto.

469. A la temperatura de 20° C 1 l de disolución de un no electrólito cuya presión osmótica es de 243,4 kPa se mezcla con 3 l de disolución de no electrólito cuya pre-

sión osmótica es igual a 486,8 kPa. Determinar la presión osmótica de la disolución mezclada.

470. Una disolución en cuyos 100 ml se encuentran 2,30 g de cierta sustancia presenta, a 298 K, una presión osmótica igual a 618,5 kPa. Determinar la masa molecular de la sustancia.

471. ¿Cuántos moles de no electrólito debe contener 1 l de disolución para que su presión osmótica a 25° C sea igual a 2,47 kPa?

472. 1 ml de disolución contienen 10^{18} moléculas de no electrólito disuelto. Calcular la presión osmótica de la disolución a 298 K.

473. A la temperatura de 65° C hallar la presión de vapor sobre una disolución que contiene 13,68 g de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ en 90 g de H_2O, si la presión de vapor saturado sobre el agua a la misma temperatura es igual a 25,0 kPa (187,5 mm de Hg).

474. ¿A qué es igual la presión del vapor saturado sobre una disolución al 10% de carbamida $CO(NH_2)_2$ a 100° C?

475. A la temperatura de 315 K la presión del vapor saturado sobre el agua es igual a 8,2 kPa (61,5 mm de Hg) ¿Cuánto disminuirá la presión de vapor a la temperatura señalada, si en 540 g de agua se disuelven 36 g de glucosa $C_6H_{12}O_6$?

476. A 293 K la presión del vapor saturado sobre el agua es igual a 2,34 kPa 17,53 (mm de Hg). ¿Cuántos gramos de glicerina $C_3H_5(OH)_3$ se deben disolver en 180 g de agua para disminuir la presión de vapor en 133,3 Pa (1 mm de Hg)?

477. ¿Cuántos grados aumentará el punto de ebullición del agua si en 100 g de ésta se disuelven 9 g de glucosa $C_6H_{12}O_6$?

478. ¿A qué temperatura, aproximadamente, hervirá la disolución al 50% (en masa) de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$?

479. ¿A qué temperatura, aproximadamente, cristalizará la disolución al 40% (en masa) de alcohol etílico C_2H_5OH?

480. ¿Cuántos gramos de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ se deben disolver en 100 g de agua para: a) disminuir la temperatura de cristalización en 1 grado; b) aumentar la temperatura de ebullición en 1 grado?

481. ¿En qué relación deben encontrarse las masas de agua y de alcohol etílico para que, al mezclarlos, se obtenga una disolución que se cristalice a —20° C?

482. En el radiador de automóvil vertieron 9 l de agua y añadieron 2 l de alcohol metílico ($\rho = 0,8$ g/ml). Hecho esto, ¿a qué temperatura mínima se puede dejar el

coche al aire libre sin temer que el agua en el radiador se congele?

483. Al disolver 5,0 g de sustancia en 200 g de agua se obtiene una disolución no conductora de corriente la cual se cristaliza a $-1{,}45°$ C? Determinar la masa molecular del soluto.

484. Al disolver 13,0 g de no electrólito en 400 g de éter dietílico $(C_2H_5)_2O$ la temperatura de ebullición se elevó en 0,453 K. Determinar la masa molecular del soluto.

485. Al disolver 3,24 g de azufre en 40 g de benceno la temperatura de ebullición de este último se elevó en 0,81 K. ¿De cuántos átomos está integrada la molécula de azufre en la disolución?

486. En 60 g de benceno están disueltos 2,09 g de cierta sustancia cuya composición elemental [en % (en masa)] es como sigue: 50,69% de C; 4,23% de H_2 y 45,08% de O_2. La disolución se cristaliza a 4,25° C. Establecer la fórmula molecular de la sustancia. El benceno puro se cristaliza a 5,5° C.

487. Una disolución acuoso-alcohólica que contiene 15% de alcohol ($\rho = 0{,}97$ g/ml) se cristaliza a $-10{,}26°$ C. Hallar la masa molecular del alcohol y la presión osmótica de la disolución a 293 K.

488. 100 g de H_2O contienen 4,57 g de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$. Hallar: a) la presión osmótica a 293 K; b) la temperatura de cristalización de la disolución; c) la temperatura de ebullición de la disolución; d) presión del vapor saturado sobre la disolución a 293 K. La presión del vapor saturado sobre el agua a 293 K es igual a 2,337 kPa (17,53 mm de Hg). Tomar la densidad de la disolución igual a la densidad del agua.

489. La temperatura de ebullición de la disolución acuosa de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ es igual a 101,4° C Calcular la concentración molal y el tanto por ciento en masa de la sacarosa en la disolución. ¿A que temperatura se congela esta disolución?

Preguntas para autocontrol

490. ¿A qué es igual la presión osmótica, a 0° C, de la disolución que contiene 1 mol de glicerina en 22,4 l de H_2O: a) a $1{,}01 \cdot 10^2$ kPa; b) a $1{,}01 \cdot 10^5$ kPa; c) 760 mm de Hg?

491. ¿A qué es igual la presión osmótica, a 273 K, de la disolución que contiene, sumultáneamente, 0,25 moles de alcohol y 0,25 moles de glucosa en 2 l de H_2O: a) a 760 mm de Hg; b) a 380 mm de Hg; c) a 4256 mm de Hg?

492. ¿Qué relación existe entre las presiones osmóticas a

273 K si en 250 ml de agua están disueltos 5 g de alcohol C_2H_5OH (P_1), 5 g de glucosa $C_6H_{12}O_6$ (P_2) y 5 g de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ (P_3): a) $P_3 > P_2 > P_1$; b) $P_1 > P_2 > P_3$?

493. ¿Cuál es la relación entre las masas de la formalina HCHO y glucosa $C_6H_{12}O_6$ contenidas en los volúmenes iguales de las disoluciones que, a la temperatura dada, poseen la misma presión osmótica: a) 1:1; b) $M_{HCHO} : M_{C_6H_{12}O_6}$?

494 ¿Cuántos moles de no electrólito debe contener 1 l de disolución para que su presión osmótica a 0° C sea igual a 2,27 kPa (17 mm de Hg): a) 0,001 mol; b) 0,01 mol; c) 0,1 mol?

495 ¿Cuál es la molaridad de la disolución de un no electrólito si a 0° C su presión osmótica es igual a 2,27 kPa: a) 0,1 mol/l; b) 0,01 mol/l; c) 0,001 mol/l?

496. ¿A qué temperatura se cristaliza la disolución acuosa que contiene $3 \cdot 10^{23}$ moléculas de no electrólito en 250 g de H_2O: a) 273 K; b) 269,28 K; c) 271,14 K?

497. ¿Cuál es la relación entre las temperaturas de cristalización de las disoluciones al 0,1% (en masa) de glucosa (t_1; $M = 180$) y de álbumina (t_2; $M = 68\,000$); a) $t_1 > t_2$; b) $t_1 = t_2$; c) $t_1 < t_2$?

498 ¿Cuál es la relación entre las temperaturas de ebullición de las disoluciones al 10% (en masa) de CH_3OH (t_1) y C_2H_5OH (t_2): a) $t_1 > t_2$; b) $t_1 < t_2$; c) $t_1 = t_2$?

499. En 200 g de agua están disueltos: 1) 31 g de carbamida $CO(NH_2)_2$; 2) 90 g de glucosa $C_6H_{12}O_6$. ¿Serán o no serán iguales las temperaturas de ebullición de estas disoluciones: a) sí; b) no?

500. 250 g de un disolvente orgánico contienen g g de no electrólito disuelto cuya masa molecular es M. La constante crioscópica del disolvente es igual a K. ¿Qué expresión para $\Delta t_{cristal}$ es correcta: a) Kg/M; b) $4Kg/M$; c) $Kg/4M$?

501. Cierta disolución acuosa de un no electrólito hierve a 373,52 K. ¿Cuál es la concentración molal de esta disolución: a) $m = 1$; b) $m = 0,1$; c) $m = 0,01$ mol por 1000 g de H_2O?

7. Disoluciones de electrólitos

1. Electrólitos débiles. Constante de ionización y grado de disociación

Al disolverse en agua o en otros disolventes que constan de moléculas polares los electrólitos están sujetos a la *disociación electrolítica*, es decir, en mayor o menor grado se desintegran en iones cargados positiva o negativamente: cationes y aniones. Los electrólitos cuya disociación en las disoluciones no es completa se denominan *electrólitos débiles*. En las disoluciones de éstos se establece un equilibrio entre las moléculas no disociadas y los productos de su disociación, los iones. Por ejemplo, en la disolución acuosa del ácido acético se establece el equilibrio

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

cuya constante (*constante de ionización*) está ligada con las concentraciones de las partículas correspondientes mediante la relación:

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Se denomina *grado de disociación* α del electrólito la fracción de sus moléculas que experimentó la disociación, o sea, la relación entre el número de moléculas que se disociaron en iones en la disolución dada y el número total de moléculas del electrólito en la disolución.

En el caso del electrólito AX que se disocia en iones A^+ y X^- la constante de ionización y el grado de disociación están ligados por la relación (**ley de dilución de Ostwald**):

$$K = \alpha^2 C_M/(1 - \alpha)$$

Aquí C_M es la concentración molar del electrólito, mol/l.

Si el grado de disociación es mucho menor que la unidad, entonces, para los cálculos aproximados, se puede admitir que $1 - \alpha \approx 1$. En este caso la expresión de la ley de dilución se simplifica:

$$K = \alpha^2 C_M, \text{ de donde } \alpha = \sqrt{K/C_M}$$

La última relación demuestra que, al diluir la disolución (es decir, al disminuir la concentración del electrólito C_M) el grado de disociación del electrólito aumenta.

Si en una disolución del electrólito AX su grado de disociación es igual a α, las concentraciones de los iones A^+ y X^- en la disolución son idénticas, constituyendo:

$$[A^+] = [X^-] = \alpha C_M$$

Sustituyendo en esta expresión el valor de α tomado de la relación anterior, hallamos:

$$[A^+] = [X^-] = C_M \sqrt{K/C_M} = \sqrt{KC_M}$$

Para los cálculos relacionados con la disociación de los ácidos es conveniente utilizar, en muchas ocasiones, no la constante K, sino el llamado *índice de la constante de ionización* pK que se determina por la relación

$$pK = -\log K$$

Es evidente que con el crecimiento de K, es decir, con el aumento de la fuerza del ácido, el valor de pK disminuye; por consiguiente, cuanto mayor es pK, tanto más débiles son los ácidos.

Ejemplo 1. El grado de disociación del ácido acético en la disolución 0,1 M es igual a $1{,}32 \cdot 10^{-2}$. Hallar la constante de ionización del ácido y el valor de pK.

Solución. Sustituimos los datos del problema en la ecuación de la ley de dilución

$$K = \alpha^2 C_M/(1 - \alpha) =$$

$$= (1{,}32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0{,}1/(1 - 0{,}0132) = 1{,}77 \cdot 10^5$$

de donde $pK = -\log (1{,}77 \cdot 10^{-5}) = 5 - \log 1{,}77 = 5 - 0{,}25 = 4{,}75$.

El cálculo verificado por medio de la fórmula aproximada $K = \alpha^2 C_M$ conduce al valor cercano de K

$$K = (1{,}32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0{,}1 = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$$

de donde $pK = 4{,}76$.

Ejemplo 2. La constante de ionización del cianuro de hidrógeno (del ácido cianhídrico) es igual a $7{,}9 \cdot 10^{-10}$. Hallar el grado de disociación de HCN en la disolución 0,001 *M*.

Solución. Por cuanto la constante de ionización de HCN es muy pequeña, para el cálculo puede utilizarse la fórmula aproximada:

$$\alpha = \sqrt{K/C_M} = \sqrt{7{,}9 \cdot 10^{-10}/10^{-3}} = 8{,}9 \cdot 10^{-4}$$

Ejemplo 3. Calcular la concentración de los iones de hidrógeno en una disolución 0,1 *M* del ácido hipocloroso HOCl ($K = 5 \cdot 10^{-8}$).

Solución. Hallamos el grado de disociación de HOCl:

$$\alpha = \sqrt{K/C_M} = \sqrt{5 \cdot 10^{-8}/0{,}1} = 7 \cdot 10^{-4}$$

De aquí: $[H^+] = \alpha C_M = 7 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}1 = 7 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

El problema puede resolverse también por otro método, valiéndose de la relación $[H^+] = \sqrt{KC_M}$. Entonces $[H^+] = \sqrt{5 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}1} = 7 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Cuando en la disolución de un electrólito débil se introducen iones homónimos (es decir, iones idénticos a uno de aquellos que se forman durante la disociación del electrólito) el equilibrio de la disociación se altera y se desplaza en la dirección de la formación de moléculas no disociadas, de modo que el grado de disociación del electrólito disminuye. Así, por ejemplo, la adición a la disolución de ácido acético de alguna de sus sales (digamos, de acetato sódico) dará lugar al aumento de la concentración de los iones CH_3COO^- y, en correspondencia con el principio de Le Chatelier, el equilibrio de la disociación $CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$ se desplazará a la izquierda.

Ejemplo 4. ¿Cuántas veces disminuirá la concentración de los iones hidrógeno en una disolución 0,2 *M* de ácido fórmico HCOOH ($K = 0{,}8 \cdot 10^{-4}$) si se añade a 1 l de esta disolución 0,1 mol de sal HCOONa? Considerar que la sal está completamente disociada.

Solución. La concentración inicial de los iones H^+ en la disolución (antes de añadir la sal) se determina por la ecuación:

$$[H^+] = \sqrt{KC_M} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}2} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Designemos con x la concentración de los iones hidrógeno en la disolución después de añadir la sal. Entonces, la concentración de las moléculas no disociadas del ácido será igual a $0{,}2 - x$. Ahora bien, la concentración de los iones $HCOO^-$ se compone por dos magnitudes: por la concentración creada como resultado de la disociación de las moléculas del ácido y por la concentración debida a la presencia de la sal en la disolución. La primera de estas magnitudes es igual a x, y la segunda es 0,1 mol/l; por lo tanto, la concentración total de los iones $HCOO^-$ es igual a $0{,}1 + x$. Sustituyendo los valores de las concentraciones en la expresión para la constante de ionización del ácido fórmico, obtenemos:

$$K = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{x(0{,}1+x)}{0{,}2-x} = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$$

Puesto que en presencia de los iones homónimos $HCOO^-$ la disociación del ácido fórmico se inhibe, su grado de disociación será pequeño y el valor de x, en comparación con 0,1 y 0,2, se puede despreciar. En este caso la última expresión se simplifica

$$K = 0{,}1x/0{,}2 = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$$

de donde $x = 3{,}6 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Al comparar la concentración inicial de los iones hidrógeno con la hallada, vemos que la adición de la sal HCOONa provocó la disminución de la concentración de los iones hidrógeno en $6 \cdot 10^{-3}/3{,}6 \cdot 10^{-4}$, es decir, en 16,6 veces.

En las disoluciones de ácidos polibásicos, así como de bases que contienen varios grupos hidroxilo se establecen equilibrios por etapas correspondientes a las etapas consecutivas de la disociación. Así, por ejemplo, la disociación del ácido ortofosfórico se desarrolla en tres etapas

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \quad (K_1 = 7{,}5 \cdot 10^{-3})$$
$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \quad (K_2 = (6{,}3 \cdot 10^{-8})$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \quad (K_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-12})$$

a cada una de las cuales le corresponde un valor determinado de la constante de ionización en etapas. Por cuanto $K_1 \gg K_2 \gg K_3$, resulta que, en máximo grado, la disociación se desarrolla en la primera etapa, y al pasar a cada etapa subsiguiente el grado de disociación, por regla general, disminuye bruscamente.

Ejemplo 5. Las constantes de ionización en etapas K_1 y K_2 del sulfuro de hidrógeno son iguales a $6 \cdot 10^{-8}$ y a $1 \cdot 10^{-14}$, respectivamente. Calcular la concentración de los iones H^+, HS^- y S^{2-} en una disolución 0,1 M de H_2S.

Solución. Por cuanto la disociación de H_2S se desarrolla, preferentemente, en la primera etapa, puede despreciarse la concentración de los iones H^+ formados durante la disociación en la segunda etapa, considerando, de este modo, que $[H^+] \approx [HS^-]$. En este caso

$$[H^+] \approx [HS^-] \approx \sqrt{K_1 C_M} = \sqrt{6 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}1} = 7{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

El valor de $[S^{2-}]$ lo hallamos a partir de la expresión para la segunda constante de disociación:

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

Puesto que $[H^+] \approx [HS^-]$, $K_2 \approx [S^{2-}]$, es decir, $[S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-14}$ mol/l.

La disociación del electrólito conduce a que el número total de partículas del soluto (de moléculas y de iones) en la disolución incrementa en comparación con la disolución de no electrólito de la misma concentración molar. Debido a esta circunstancia, en las disoluciones de electrólitos las propiedades que dependen del número total de partículas del soluto encontradas en la disolución (propiedades coligativas), tales como la presión osmótica, disminución de la presión de vapor, aumento de la temperatura de ebullición y disminución de la temperatura de congelación, se manifiestan en mayor grado que en las disoluciones de no electrólitos idénticas por su concentración. Si como resultado de la disociación el número total de partículas en la disolución de un electrólito aumentó i veces en comparación con el número de sus moléculas, este hecho debe tomarse en consideración al calcular la presión osmótica y otras propiedades coligativas. En este caso, la expresión para calcular la disminución de la presión Δp de vapor del disolvente toma la siguiente forma:

$$\Delta p = p_0 \frac{in_2}{n_1 + in_2}$$

Aquí p_0 es la presión del vapor saturado sobre el disolvente puro; n_2, la cantidad de soluto; n_1, la cantidad de sustancia del disolvente, e i, el *coeficiente isotónico* o el *coeficiente de Van't Hoff*.

Análogamente, la disminución de la temperatura de cristalización $\Delta t_{cristal}$ y el aumento de la temperatura de ebullición Δt_{eb} de la disolución de un electrólito se hallan por las fórmulas:

$$\Delta t_{cristal} = iKm; \quad \Delta t_{eb} = iEm$$

Aquí m es la concentración molal del electrólito; K y E, las constantes crioscópica y ebulloscópica, respectivamente, del disolvente.

Finalmente, para calcular la presión osmótica (P, kPa) de la disolución de electrólito se hace uso de la fórmula

$$P = iC_M RT$$

Aquí C_M es la concentración molar del electrólito, mol/l; R, la constante de los gases (8,31 J·mol^{-1}·K^{-1}), y T, la temperatura absoluta, K.

No es difícil ver que el coeficiente isotónico i puede calcularse como la relación de Δp, $\Delta t_{cristal}$, Δt_{eb} y P hallados en el experimento a las mismas magnitudes calculadas sin tener en cuenta la disociación del electrólito (Δp_{calc}, $\Delta t_{cristal,\ calc}$, $\Delta t_{eb,\ calc}$

y P_{calc}):

$$i = \frac{\Delta p}{\Delta p_{calc}} = \frac{\Delta t_{crist}}{\Delta t_{crist.calc}} = \frac{\Delta t_{eb}}{\Delta t_{eb.calc}} = \frac{P}{P_{calc}}$$

El coeficiente isotónico i está ligado con el grado de disociación del electrólito α por medio de la relación:

$$i = 1 + \alpha\,(k - 1) \quad \text{o bien} \quad \alpha = (i - 1)/(k - 1)$$

Aquí k es el número de iones en que se disgrega la molécula del electrólito durante la disociación (para KCl $k = 2$, para $BaCl_2$ y Na_2SO_4 $k = 3$, etc.).

Así, pues, al determinar, basándose en los valores experimentales de Δp, Δt_{crist}, etc. el valor de i, se puede calcular el grado de disociación del electrólito en la disolución dada. En este caso se debe tener en cuenta que cuando se trata de electrólitos fuertes, el valor de α hallado por este procedimiento expresa tan sólo el grado de disociación «aparente», por cuanto dichos electrólitos están completamente disociados en las disoluciones. La observada diferencia del grado de disociación aparente respecto a la unidad está relacionada con las interacciones interiónicas en la disolución (véase el siguiente párrafo).

Ejemplo 6. Una disolución que contiene 0,85 g de cloruro de cinc y 125 g de agua cristaliza a −0,23° C. Determinar el grado de disociación aparente de $ZnCl_2$.

Solución. Ante todo, hallamos la concentración molal (m) de la sal en la disolución. Puesto que la masa molar de $ZnCl_2$ es igual a 136,3 g/mol, resulta que

$$m \quad 0{,}85 \cdot 1000/(136{,}3 \cdot 125) = 0{,}050 \text{ mol/kg}$$

Ahora determinamos la disminución de la temperatura de cristalización sin tener en cuenta la disociación del electrólito (la constante crioscópica del agua es igual a 1,86):

$$\Delta t_{crist.\,calc} = 1{,}86 \cdot 0{,}050 = 0{,}093° \text{ C}$$

Comparando el valor hallado con la disminución de la temperatura de cristalización determinada experimentalmente calculamos el coeficiente isotónico i:

$$i = \Delta t_{crist}/\Delta t_{crist.\,calc} = 0{,}23/0{,}093 = 2{,}47$$

Ahora hallamos el grado de disociación aparente de la sal:

$$\alpha = (i - 1)/(k - 1) = (2{,}47 - 1)/(3 - 1) = 0{,}735$$

Ejemplo 7. Calcular la presión del vapor saturado de agua sobre la disolución que contiene 5 g de hidróxido sódico

en 180 g de agua a 100° C. El grado de disociación aparente de NaOH es igual a 0,8.

Solución. Hallamos el coeficiente isotónico i:

$$i = 1 + \alpha (k - 1) = 1 + 0{,}8\ (2 - 1) = 1{,}8$$

La disminución de la presión de vapor sobre la disolución se halla por la ecuación:

$$\Delta p = p_0 \frac{in_2}{n_1 + in_2}$$

La presión del vapor saturado sobre el agua a 100° C es igual a 101,33 kPa (760 mm de Hg). La masa molar del hidróxido de sodio es de 40 g/mol. y la del agua, 18 g/mol. Por consiguiente, $n_1 = 180/18 = 10$ moles y $n_2 = 5/40 = 0{,}125$ mol. De aquí:

$$\Delta p = 101{,}33 \frac{1{,}8 \cdot 0{,}125}{10 + 1{,}8 \cdot 0{,}125} = 101{,}33 \frac{0{,}225}{10{,}2} =$$

$= 2{,}23$ kPa (o bien, 16,7 mm de Hg)

Hallamos la presión buscada del vapor saturado sobre la disolución:

$$p = p_0 - \Delta p = 101{,}33 - 2{,}23 = 99{,}1 \text{ kPa}$$

o bien, 743,3 mm de Hg)

Ejemplo 8. Hallar el coeficiente isotónico para una disolución 0,2 *M* de electrólito, si se conoce que 1 l de esta disolución contiene $2{,}18 \cdot 10^{23}$ partículas (moléculas e iones) de soluto.

Solución. El número de moléculas de electrólito tomadas para preparar 1 l de disolución es igual a $6{,}02 \cdot 10^{23} \times 0{,}2 = 1{,}20 \cdot 10^{23}$; en este caso en la disolución se forman $2{,}18 \cdot 10^{23}$ partículas de soluto. El coeficiente isotónico indica cuántas veces el último número es mayor que la cantidad de moléculas tomadas, es decir:

$$i = 2{,}18 \cdot 10^{23} / (1{,}20 \cdot 10^{23}) = 1{,}82$$

Problemas *

502. Es necesario preparar una disolución que contiene 0,5 moles de NaCl; 0,16 moles de KCl y 0,24 moles de K_2SO_4 en 1 l. ¿De qué modo es posible realizar esta tarea si tenemos a nuestra disposición tan sólo NaCl, KCl y Na_2SO_4?

* Al resolver los problemas de este apartado en los casos necesarios conviene hacer uso de la tabla de constantes de ionización de los electrólitos (tabla 6 del Apéndice).

503. La constante de ionización del ácido butírico C_3H_7COOH es $1{,}5 \cdot 10^{-5}$. Calcular su grado de disociación en una disolución 0,005 *M*.

504. Calcular el grado de disociación del ácido hipocloroso HOCl en una disolución 0,2 N.

505. El grado de disociación del ácido fórmico HCOOH en una disolución 0,2 N es igual a 0,03. Determinar la constante de ionización del ácido y el valor de p*K*.

506. El grado de disociación del ácido carbónico H_2CO_3 en la primera etapa en una disolución 0,1 N es igual a $2{,}11 \cdot 10^{-3}$. Calcular K_1.

507. ¿Para qué concentración de la disolución el grado de disociación del ácido nitroso HNO_2 será igual a 0,2?

508. El grado de disociación del ácido acético en una disolución 0,1 N es igual a $1{,}32 \cdot 10^{-2}$. ¿A qué concentración del ácido nitroso HNO_2 su grado de disociación será el mismo?

509. ¿Qué cantidad de agua se debe añadir a 300 ml de una disolución 0,2 *M* de ácido acético para que el grado de disociación del ácido se duplique?

510. ¿A qué es igual la concentración de los iones hidrógeno H^+ en una disolución acuosa de ácido fórmico si $\alpha = 0{,}03$?

511. Calcular H^+ en una disolución 0,02 *M* de ácido sulfuroso. La disociación del ácido en la segunda etapa se desprecia.

512. Calcular $[H^+]$, $[HSe^-]$ y $[Se^{2-}]$ en una disolución 0,05 *M* de H_2Se.

513. ¿Cuántas veces disminuirá la concentración de los iones hidrógeno si se añaden a 1 l de disolución 0,005 *M* de ácido acético 0,05 moles de acetato sódico?

514. Calcular la concentración de los iones CH_3COO^- en la disolución, 1 l de la cual contiene 1 mol de CH_3COOH y 0,1 moles de HCl, considerando que la disociación del último compuesto es completa.

515. Partiendo de los valores de las constantes de ionización consecutivas del ácido ortofosfórico, determinar el signo de la variación de la función de Gibbs para cada una de las tres etapas de disociación. ¿Para cuál de éstas $\Delta G°$ tiene valor absoluto máximo?

516. Una disolución que contiene 2,1 g de KOH en 250 g de agua se congela a $-0{,}519°$ C. Hallar para esta disolución el coeficiente isotónico.

517. A 0° C la presión osmótica de una disolución 0,1 N de carbonato potásico es igual a 272,6 kPa. Determinar el grado de disociación aparente de K_2CO_3 en la disolución.

518. Una disolución que contiene 0,53 g de carbonato de sodio en 200 g de agua se cristaliza a —0,13° C. Calcular el grado de disociación aparente de la sal.

519. En cantidades iguales de agua en un caso están disueltos 0,5 moles de azucar, y en el otro, 0,2 moles de $CaCl_2$. Las temperaturas de cristalización de ambas disoluciones son iguales. Determinar el grado de disociación aparente de $CaCl_2$.

520. A la temperatura de 100° C la presión de vapor de la disolución que contiene 0,05 moles de sulfato de sodio en 450 g de agua es igual a 100,8 kPa (756,2 mm de Hg). Determinar el grado de disociación aparente de Na_2SO_4.

521. 1 l de disolución 0,01 *M* de ácido acético contiene $6{,}26 \cdot 10^{21}$ sus moléculas e iones. Determinar el grado de disociación del ácido acético.

522. El grado de disociación aparente del cloruro de potasio en una disolución 0,1 N es igual a 0,80. ¿A qué es igual la presión osmótica de esta disolución a 17° C?

Preguntas para autocontrol

523. ¿Cómo se relacionan los valores de la presión osmótica en las disoluciones 0,1 *M* de KNO_3 (P_1) y CH_3COOH (P_2): a) $P_1 > P_2$; b) $P_1 = P_2$; c) $P_1 < P_2$?

524. Las temperaturas de cristalización de las disoluciones unimolales de cianuro de hidrógeno HCN y de glucosa $C_6H_{12}O_6$ son próximas. ¿Qué deducción se puede hacer respecto al grado de disociación del HCN: a) el grado de disociación del HCN es próximo a la unidad; b) el grado de disociación es próximo a cero?

525. Señalar la relación correcta entre las temperaturas de ebullición de las disoluciones fuertemente diluidas de $AlCl_3$ (t_1) y de $CaCl_2$ (t_2) de igual concentración molal: a) $t_1 = t_2$; b) $t_1 < t_2$; c) $t_1 > t_2$.

526. ¿Qué disposición de las disoluciones 0,01 *M* de sustancias mencionadas a continuación corresponde a la disminución de la presión osmótica?

a) $CH_3COOH - NaCl - C_6H_{12}O_6 - CaCl_2$

b) $C_6H_{12}O_6 - CH_3COOH - NaCl - CaCl_2$

c) $CaCl_2 - NaCl - CH_3COOH - C_6H_{12}O_6$

d) $CaCl_2 - CH_3COOH - C_6H_{12}O_6 - NaCl$

527. Señalar la relación correcta entre las temperaturas de congelación de las disoluciones de cianuro de amonio NH_4CN (t_1) y de aldehído acético CH_3CHO (t_2) cada uno de las cuales contiene 5 g de soluto en 100 g de agua: a) $t_1 = t_2$; b) $t_1 > t_2$; c) $t_1 < t_2$.

528. Señalar la relación correcta entre los valores de la variación tipo de la función de Gibbs para los procesos de disociación de agua (ΔG_1°) y de ácido acético (ΔG_2°): a) $\Delta G_1^\circ > \Delta G_2^\circ$; b) $\Delta G_1^\circ = \Delta G_2^\circ$; c) $\Delta G_1^\circ < \Delta G_2^\circ$.

2. Electrólitos fuertes. Actividad de los iones

Los electrólitos que, prácticamente, se disocian por completo en las disoluciones acuosas se denominan *electrólitos fuertes*. A éstos pertenecen: la mayoría de las sales que ya en estado cristalino están constituidas de iones, hidróxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos y algunos ácidos (HCl, HBr, HI, $HClO_4$, HNO_3).

En las disoluciones de electrólitos fuertes la concentración de los iones es bastante grande, de modo que las fuerzas de acción interiónica se manifiestan notoriamente incluso siendo pequeña la concentración del electrólito. A raíz de ello, los iones resultan ser no del todo libres en su movimiento, y todas las propiedades del electrólito que dependen del número de iones se manifiestan de una forma más débil que sería de esperar para una disociación completa del electrólito en iones que no reaccionan entre sí. Por esta razón, para la descripción del estado de los iones en la disolución, a la par de la concentración de los iones se valen de su *actividad*, es decir, de su concentración convencional (efectiva en correspondencia con la cual éstos actúan en los procesos químicos. La actividad del ion a (mol/l) está relacionada con su concentración molecular en la disolución C_M por medio de la expresión:

$$a = fC_M$$

Aquí f es el *coeficiente de actividad* del ion (una magnitud adimensional).

Los coeficientes de actividad de los iones dependen de la composición y la concentración de la disolución, de la carga y la naturaleza del ion, así como de otras condiciones. Sin embargo, en las disoluciones diluidas ($C_M \leqslant 0{,}5$ mol/l) la naturaleza del ion influye poco en el valor de su coeficiente de actividad. En forma aproximada, se puede considerar que en las disoluciones diluidas el coeficiente de actividad del ion en el disolvente dado depende tan sólo de la carga del ion y de la *fuerza iónica* de la disolución I que es igual a la semisuma de los productos de la concentración C_M de cada ion por el cuadrado de su carga z:

$$I = 0{,}5\,(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \ldots + C_n z_n^2) = 0{,}5 \sum_{i=1}^{n} C_i z_i^2$$

En la tabla 7 del Apéndice se insertan los valores de los coeficientes de actividad de los iones en disoluciones diluidas en dependencia de su carga y la fuerza iónica de la disolución. En forma aproximada, el coeficiente de actividad del ion en una disolución diluida puede calcularse también por la fórmula $\log f = -0{,}5z^2\sqrt{I}$.

Ejemplo 1. Calcular la fuerza iónica y la actividad de los iones en una disolución que contiene 0,01 mol/l de $MgSO_4$ y 0,01 mol/l de $MgCl_2$.

Solución. La fuerza iónica de la disolución es:

$$I = 0{,}5(C_{Mg^{2+}} \cdot 2^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot 2^2 + C_{Cl^-} \cdot 1^2) =$$
$$= 0{,}5(0{,}02 \cdot 4 + 0{,}01 \cdot 4 + 0{,}02) = 0{,}07$$

El coeficiente de actividad del ion Mg^{2+} (y el coeficiente de actividad del ion SO_4^{2-} igual a éste) se halla por la fórmula

$$\log f = -0{,}5z^2\sqrt{I} = -0{,}5 \cdot 4\sqrt{0{,}07} = -0{,}53 = \bar{1}{,}47;$$
$$f = 0{,}30$$

Análogamente, hallamos el coeficiente de actividad del ion Cl^-:

$$\log f = -0{,}5 \cdot 1\sqrt{0{,}07} = -0{,}13 = \bar{1}{,}87; \quad f = 0{,}74$$

Ahora, utilizando la relación $a = fC_M$, hallamos la actividad de cada ion:

$$a_{Mg^{2+}} = 0{,}02 \cdot 0{,}30 = 0{,}006 \text{ mol/l};$$

$$a_{SO_4^{2-}} = 0{,}01 \cdot 0{,}30 = 0{,}003 \text{ mol/l};$$

$$a_{Cl^-} = 0{,}02 \cdot 0{,}74 = 0{,}0148 \text{ mol/l}$$

Problemas *

529. Calcular el valor aproximado de la actividad de los iones K^+ y SO_4^{2-} en una disolución 0,01 *M* de K_2SO_4.

530. Calcular el valor aproximado de la actividad de los iones Ba^{2+} y Cl^- en una disolución 0,002 N de $BaCl_2$.

531. Hallar el valor aproximado del coeficiente de actividad del ion hidrógeno en una disolución 0,0005 *M* de H_2SO_4 que contiene, además, 0,0005 mol/l de HCl. Se considera que el ácido sulfúrico se disocia completamente en ambas etapas.

* Al resolver los problemas de este apartado, en el caso de necesidad, conviene utilizar los valores de los coeficientes de actividad de los iones insertados en la tabla 7 del Apéndice.

532. Calcular la fuerza iónica y la actividad de los iones en una disolución que contiene 0,01 mol/l de $Ca(NO_3)_2$ y 0,01 mol/l de $CaCl_2$.

533. Calcular la fuerza iónica y la actividad de los iones en una disolución al 0,1% (en masa) de $BaCl_2$. La densidad de la disolución se toma igual a la unidad.

534. Calcular la actividad del ion hidrógeno en una disolución 0,005 N de HCl que contiene, además, 0,15 mol/l de NaCl.

535. Hallar los valores aproximados de los coeficientes de actividad de los iones Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} y $[Fe(CN)_6]^{4-}$ en una disolución de fuerza iónica 0,0001.

3. Producto iónico del agua. Índice de hidrógeno pH

El agua, siendo un electrólito muy débil, se disocia en un grado insignificante dando lugar a la formación de iones hidrógeno* y iones hidróxido:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

A este proceso corresponde la constante de ionización

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Por cuanto el grado de disociación del agua es muy pequeño, la concentración de equilibrio de las moléculas no disociadas de agua $[H_2O]$ es igual, con suficiente precisión, a la concentración total del agua, es decir, 1000/18 = 55,55 mol/l. En las disoluciones acuosas diluidas la concentración del agua varía poco, de suerte que ésta puede considerarse como una magnitud constante. Entonces, la expresión para la constante de ionización del agua puede transformarse de la siguiente manera:

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O] = K_{H_2O}$$

La constante K_{H_2O} igual al producto de las concentraciones de los iones H^+ y OH^- es una magnitud constante a la temperatura dada y lleva el nombre de *producto iónico del agua***.

* En disolución, los iones hidrógeno no existen en estado libre, sino forman iones hidroxonio (o hidronio) H_3O^+. Por esta razón, es más estricta la siguiente notación del proceso de disociación del agua

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-.$$

** Estrictamente hablando, es magnitud constante no el producto de las concentraciones, sino el de las actividades de los iones H^+ y OH^-: $K_{H_2O} = a_{H^+} a_{OH^-}$. Sin embargo, en disoluciones diluidas, en las cuales los coeficientes de actividad son próximos a la unidad, esta diferencia, para los cálculos no muy exactos, puede despreciarse.

En agua pura las concentraciones de los iones hidrógeno y de los iones hidroxilo son iguales y a la temperatura de 25° C constituyen 10^{-7} mol/l. De aquí se desprende que a esta temperatura K_{H_2O} es igual a 10^{-14}. Ya que la disociación del agua es un proceso endotérmico, con el aumento de la temperatura la disociación se intensifica y el valor de K_{H_2O} incrementa. A continuación se insertan los valores de K_{H_2O} a diferentes temperaturas, así como los valores de pK_{H_2O} que se usan frecuentemente en los cálculos, o sea, los logaritmos negativos del producto iónico del agua:

t, °C	10	18	25	37	50	60	80	100
$K_{H_2O} \cdot 10^{14}$	0,29	0,57	1,00	2,47	5,47	9,61	25,1	55,0
pK_{H_2O}	14,54	14,24	14,00	13,61	13,26	13,02	12,60	12,26

Las disoluciones en las cuales las concentraciones de los iones hidrógeno y de los iones hidroxilo son iguales se denominan *neutras*. Así, pues, a 25° C, en una disolución neutra $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mol/l. En las disoluciones ácidas $[H^+] > [OH^-]$, y en las alcalinas $[H^+] < [OH^-]$.

En vez de las concentraciones de los iones H^+ y OH^- es más conveniente utilizar sus logaritmos decimales tomados con signo opuesto; estas magnitudes se designan con los símbolos pH y pOH y llevan el nombre de *índice de hidrógeno* e *índice de hidroxilo*, respectivamente:

$$pH = -\log [H^+]; \quad pOH = -\log [OH^-]$$

Realizando la logaritmación de la relación $[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$ y cambiando los signos por opuestos, obtendremos:

$$pH + pOH = pK_{H_2O}$$

En particular, a 25° C pH + pOH = 14. A esta temperatura en las disoluciones neutras pH = 7, en las ácidas pH < 7 y en las alcalinas pH > 7.

Ejemplo 1. La concentración de los iones hidrógeno en una disolución es igual a $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Determinar pH de la disolución.

Solución. Redondeando el valor del logaritmo a 0,01, obtendremos:

$$pH = -\log (4 \cdot 10^{-3}) = -\bar{3},60 = -(-3 + 0,60) = 2,40$$

Ejemplo 2. Determinar la concentración de los iones hidrógeno en una disolución cuyo pH es igual a 4,60.

Solución. De acuerdo con los datos del problema, $-\log [H^+] = 4,60$. Por consiguiente, $\log [H^+] = -4,60 = \bar{5},40$. De aquí, por la tabla de logaritmos hallamos: $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Ejemplo 3. ¿A qué es igual la concentración de los iones hidroxilo en una disolución cuyo pH es igual a 10,80?

Solución. De la relación $pH + pOH = 14$ hallamos:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 10{,}80 = 3{,}20$$

De aquí $-\log [OH^-] = 3{,}20$, o bien, $\log [OH^-] = -3{,}20 = \bar{4},80$.

A este valor del logaritmo corresponde el valor de $[OH^-] = 6{,}31 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Ejemplo 4. Determinar las concentraciones de HCO_3^- y CO_3^{2-} en una disolución 0,01 M de ácido carbónico, si el pH de esta disolución es igual a 4,18.

Solución. Hallemos la concentración de los iones hidrógeno en la disolución:

$$-\log [H^+] = 4{,}18; \quad \log [H^+] = -4{,}18 = \bar{5},82;$$
$$[H^+] = 6{,}61 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Ahora, valiéndonos de los datos de la tabla 6 del Apéndice, escribamos la expresión para la constante de ionización del ácido carbónico en la primera etapa:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4{,}45 \cdot 10^{-7}$$

Sustituyendo los valores de $[H^+]$ y $[H_2CO_3]$, hallamos:

$$[HCO_3^-] = 4{,}45 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-2} / (6{,}61 \cdot 10^{-5}) = 6{,}73 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

De forma análoga, anotamos la expresión para la constante de ionización de H_2CO_3 en la segunda etapa y hallamos el valor de $[CO_3^{2-}]$:

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}69 \cdot 10^{-11}$$

$$[CO_3^{2-}] = 4{,}69 \cdot 10^{-11} \cdot 6{,}73 \cdot 10^{-4} / (6{,}61 \cdot 10^{-5}) = 4{,}8 \cdot 10^{-11} \text{ mol.}$$

Cuando hay necesidad de cálculos más exactos, para caracterizar el estado de los iones H^+ en la disolución no se debe calcular el valor de pH, sino pa_{H^+}, o sea, la magnitud igual al logaritmo negativo de la actividad de los iones hidrógeno en la disolución:

$$pa_{H^+} = -\log a_{H^+} = -\log (f_{H^+} C_{H^+})$$

Ejemplo 5. Determinar la actividad de los iones hidrógeno y el valor de pa_{H^+} en una disolución de HCl $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ *M* que contiene, además, $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/l de KCl.

Solución. Para los electrólitos que constan de iones con una carga el valor de la fuerza iónica es numéricamente igual a la concentración total de la disolución; en el caso dado $I = 2{,}5 \cdot 10^{-3} + 2{,}5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3}$. Para esta fuer-

za iónica el coeficiente de actividad del ion con una carga es igual a 0,95 (véase la tabla 7 del Apéndice). Por consiguiente

$$a_{H^+} = 0{,}95 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-3} = 2{,}38 \cdot 10^{-3}$$

Ahora hallamos el valor de pa_{H^+}:

$$pa_{H^+} = -\log a_{H^+} = -\log (2{,}38 \cdot 10^{-3}) = -\overline{3}{,}38 = 2{,}62$$

Problemas *

536. Hallar la concentración molar de los iones H^+ en disoluciones acuosas en las cuales la concentración de los iones hidróxido (en mol/l) constituye: a) 10^{-4}; b) $3{,}2 \times \times 10^{-6}$; c) $7{,}4 \cdot 10^{-11}$.

537. Hallar la concentración molar de los iones OH^- en disoluciones acuosas en las cuales la concentración de los iones hidrógeno (en mol/l) constituye: a) 10^{-3}; b) $6{,}5 \times \times 10^{-8}$; c) $1{,}4 \cdot 10^{-12}$.

538. Calcular el pH de las disoluciones en las cuales la concentración de los iones H^+ (en mol/l) es igual a a) $2 \times \times 10^{-7}$; b) $8{,}1 \cdot 10^{-3}$; c) $2{,}7 \cdot 10^{-10}$.

539. Calcular el pH de las disoluciones en las cuales la concentración de los iones OH^- (en mol/l) es igual a a) $4{,}6 \cdot 10^{-4}$; b) $5 \cdot 10^{-6}$; c) $9{,}3 \cdot 10^{-9}$.

540. Calcular el pH de una disolución 0,01 N de ácido acético en que el grado de disociación del ácido es igual a 0,042.

541. Determinar el pH de una disolución 1 l de la cual contiene 0,1 g de NaOH. Considerar que la disociación del álcali es completa.

542. ¿Cuántas veces la concentración de los iones hidrógeno en la sangre (pH = 7,36) es mayor que en el líquido cerebroespinal (pH = 7,53)?

543. Determinar $[H^+]$ y $[OH^-]$ en una disolución cuyo pH es igual a 6,2.

544. Calcular el pH de las siguientes disoluciones de electrólitos débiles: a) 0,02 *M* de NH_4OH; b) 0,1 *M* de HCN; c) 0,05 N de HCOOH; d) 0,01 *M* de CH_3COOH.

545. ¿A qué es igual la concentración de una disolución de ácido acético cuyo pH es igual a 5,2?

* Al resolver los problemas de este apartado en el caso de necesidad conviene utilizar las tablas 6 y 7 del Apéndice. Si no se dan indicaciones especiales, se supone que las disoluciones se encuentran a 20 ó 25°C, de modo que se puede considerar que $K_{H_2O} = = 10^{-14}$.

546. Calcular los valores de a_{OH^-} y pa_{OH^-} en una disolución 0,2 N de NaOH, considerando que $f_{OH^-} = 0,8$.

547. Valiéndose de los datos de la tabla 7 del Apéndice, hallar el pa_{H^+} de una disolución 0,005 N de HCl que contiene, además, 0,015 mol/l de NaCl.

548. El grado de disociación de un ácido monobásico débil en la disolución 0,2 N es igual a 0,03. Calcular los valores de $[H^+]$, $[OH^-]$ y pOH para esta disolución.

549. Calcular el pH de una disolución obtenida mezclando 25 ml de disolución 0,5 *M* de HCl, 10 ml de disolución 0,5 *M* de NaOH y 15 ml de agua. Los coeficientes de actividad de los iones se deben tomar iguales a la unidad.

550. Calcular el pH de una disolución 0,1 N de ácido acético que contiene, además, 0,1 mol/l de CH_3COONa. Los coeficientes de actividad de los iones se consideran iguales a la unidad.

551. ¿Cómo cambiará el pH si se diluye al doble con agua: a) una disolución 0,2 *M* de HCl; b) una disolución 0,2 M de CH_3COOH; c) una disolución que contiene 0,1 mol/l de CH_3COOH y 0,1 mol/l de CH_3COONa?

Preguntas para autocontrol

552. Señalar cuáles de las series de ácidos enumerados a continuación corresponden al incremento de pH en las disoluciones con una misma concentración molar: a) HCN, HF, HOCl, HCOOH, $CH_2ClCOOH$; b) HNO_3, HNO_2, CH_3COOH, HCN; c) HCl, $CH_2ClCOOH$, HF, H_3BO_3.

553. En una disolución 0,01 N de ácido monobásico pH = 4. ¿Qué afirmación sobre la fuerza de este ácido es correcta: a) el ácido es débil; b) el ácido es fuerte?

554. ¿Cómo cambiará la acidez de una disolución 0,2 N de HCN al introducir en ésta 0,5 mol/l de KCN: a) aumentará; b) disminuirá; c) quedará sin variar?

555. ¿Cómo se debe cambiar la concentración de los iones hidrógeno en la disolución para que el pH de la misma incremente en una unidad: a) aumentar la concentración 10 veces; b) aumentarla en 1 mol/l; c) disminuirla 10 veces; d) disminuirla en 1 mol/l?

556. ¿Cuántos iones hidrógeno contiene 1 ml de disolución cuyo pH es igual a 13: a) 10^{13}; b) $60,2 \cdot 10^{13}$; c) $6,02 \cdot 10^{7}$; g) $6,02 \cdot 10^{10}$?

557. ¿Cómo cambiará el pH del agua si a 10 l de esta sustancia se añaden 10^{-2} moles de NaOH: a) aumentará en 2;

b) aumentará en 3; c) aumentará en 4; d) disminuirá en 4?

558. ¿A qué es igual el pH de una disolución neutra a 50° C: a) 5,5; b) 6,6; c) 7,0?

4. Producto de solubilidad

En una disolución saturada de electrólito fuerte y poco soluble se establece el equilibrio entre el precipitado (fase sólida) del electrólito y los iones del electrólito en la disolución, por ejemplo:

$$\underset{\text{en el precipitado}}{BaSO_4} \rightleftarrows \underset{\text{en la disolución}}{Ba^{2+} + SO_4^{2-}}$$

Por cuanto en las disoluciones de electrólitos el estado de los iones viene determinado por sus actividades, resulta que la constante de equilibrio del último proceso se expresará por medio de la siguiente ecuación:

$$K = \frac{a_{Ba^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{BaSO_4}}$$

El denominador de este quebrado, es decir, la actividad del sulfato de bario sólido, es una magnitud constante, de modo que el producto Ka_{BaSO_4} a la temperatura dada también es una constante. De aquí se infiere que el producto de actividades de los iones Ba^{2+} y SO_4^{2-} también es una magnitud constante que lleva el nombre de *producto de solubilidad* y se designa como PS

$$a_{Ba^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = PS_{BaSO_4}$$

El producto de actividades de los iones de un electrólito poco soluble los cuales se contienen en su disolución saturada (producto de solubilidad) es una magnitud constante a la temperatura dada.

Si el electrólito es muy poco soluble, la fuerza iónica de su disolución saturada es próxima a cero y los coeficientes de actividad de los iones se diferencian poco de la unidad. En estos casos, el producto de actividades de los iones en la expresión para el PS puede sustituirse por el producto de sus concentraciones. Por ejemplo, la fuerza iónica de una disolución saturada de $BaSO_4$ tiene el orden de 10^{-5}, y el producto de solubilidad de $BaSO_4$ puede escribirse en la siguiente forma:

$$PS_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

En los ejemplos y problemas que se citan a continuación, salvo los casos especialmente estipulados, no se tomará en con-

sideración la posible divergencia de los coeficientes de actividad de los iones respecto a la unidad, y el producto de solubilidad se expresará por medio de las concentraciones de los iones correspondientes.

Si la molécula de electrólito forma durante la disociación dos o varios iones iguales, entonces, las concentraciones (las actividades) de estos iones, en la expresión para el producto de solubilidad, se deben elevar a las potencias correspondientes, por ejemplo:

$$PS_{CaF_2} = [Ca^{2+}][F^-]^2;$$

$$PS_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

Al aumentar la concentración de uno de los iones del electrólito en su disolución concentrada (por ejemplo, introduciendo otro electrólito que contiene el mismo ion) el producto de concentraciones de los iones del electrólito se hace mayor que el PS. En este caso, el equilibrio entre la fase sólida y la disolución se desplaza en el sentido de formación del precipitado. Así, pues, *la condición para la formación del precipitado es lo que el producto de concentraciones de los iones del electrólito poco soluble supere el producto de su solubilidad.* Como resultado de formación del precipitado la concentración de otro ion que entra en la composición del electrólito también varía. Se establece un nuevo equilibrio para el cual el producto de concentraciones de los iones del electrólito vuelve a hacerse igual al producto de solubilidad.

Por el contrario, si en una disolución saturada del electrólito se hace disminuir la concentración de uno de los iones (por ejemplo, combinándolo con algún otro ion) el producto de concentraciones de los iones será menor que el valor del producto de solubilidad, la disolución se convertirá en no saturada y el equilibrio entre la fase líquida y el precipitado se desplazará en el sentido de disolución del precipitado. Por consiguiente, *la disolución del precipitado de un electrólito poco soluble tiene lugar a condición de que el producto de concentración de sus iones sea menor que el valor del producto de solubilidad.*

Partiendo de los valores del producto de solubilidad se puede calcular la solubilidad de electrólitos poco solubles en agua y en disoluciones que contienen otros electrólitos. En la tabla 8 del Apéndice se insertan los valores de los productos de solubilidad para una serie de electrólitos.

Ejemplo 1. La solubilidad del hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) a 18° C es igual a $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Hallar el producto de solubilidad del $Mg(OH)_2$ a esta temperatura.

Solución. Durante la disolución de cada mol de $Mg(OH)_2$ se solubiliza 1 mol de iones Mg^{2+} y una cantidad doble

de iones OH^-. Por consiguiente, en una disolución saturada de $Mg(OH)_2$

$[Mg^{2+}] = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $[OH^-] = 3{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol/l

De aquí:

$$PS_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1{,}7 \cdot 10^{-4}(3{,}4 \cdot 10^{-4})^2 = 1{,}96 \cdot 10^{-11}$$

Ejemplo 2. El producto de solubilidad del yoduro de plomo a 20° C es igual a $8 \cdot 10^{-9}$. Calcular la solubilidad de la sal (en mol/l y en g/l) a la temperatura señalada.

Solución. Designemos la solubilidad buscada con s (mol/l). En este caso, una disolución saturada de PbI_2 contiene s mol/l de iones Pb^{2+} y $2s$ mol/l de iones I^-. De aquí:

$$PS_{PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

y

$$s = \sqrt[3]{PS_{PbI_2}/4} = \sqrt[3]{8 \cdot 10^{-9}/4} = 1{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Por cuanto la masa molar de PbI_2 es igual a 461 g/mol, la solubilidad de este compuesto expresada en g/l constituirá $1{,}3 \cdot 10^{-3} \cdot 461 = 0{,}6$ g/l.

Ejemplo 3. ¿Cuántas veces la solubilidad del oxalato de calcio CaC_2O_4 en una disolución 0,1 M de oxalato de amonio $(NH_4)_2C_2O_4$ es menor que su solubilidad en agua? La disociación del oxalato de amonio en iones se considera completa.

Solución. Calculemos, primeramente, la solubilidad del oxalato de calcio en agua. Designando con s (mol/l) la concentración de la sal en la disolución saturada, podemos escribir:

$$PS_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = s^2$$

De aquí, haciendo uso del valor de $PS_{CaC_2O_4}$ a partir de la tabla 8 del Apéndice

$$s = \sqrt{PS_{CaC_2O_4}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-9}} = 4{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Ahora hallemos la solubilidad de la misma sal en una disolución 0,1 M de $(NH_4)_2C_2O_4$; designémosla por medio de s'. La concentración de los iones Ca^{2+} en la disolución saturada también será igual a s', y la concentración de los iones $C_2O_4^{2-}$ constituirá $(0{,}1 + s')$. Puesto que $s' \ll 0{,}1$, el valor de s' en comparación con 0,1 se puede despreciar, considerando que $[C_2O_4^{2-}] = 0{,}1$ mol/l. Entonces podemos escribir:

$$PS_{CaC_2O_4} = 2 \cdot 10^{-9} = s' \cdot 0{,}1 \qquad \text{y}$$

$$s' = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{0{,}1} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

En consecuencia, en presencia del oxalato de amonio la solubilidad de CaC_2O_4 disminuyó $4{,}5 \cdot 10^{-5}/(2 \cdot 10^{-8})$ veces, es decir, 2200 veces, aproximadamente.

Ejemplo 4. Se mezclaron volúmenes iguales de disoluciones 0,02 N de cloruro de calcio y de sulfato de sodio. ¿Se forma o no el precipitado de sulfato cálcico?

Solución. Hallemos el producto de concentraciones de los iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} y comparémoslo con el producto de solubilidad del sulfato de calcio. Las concentraciones molares iniciales de las disoluciones de $CaCl_2$ y de Na_2SO_4 son unas mismas y equivalen a 0,01 mol/l. Por cuanto al mezclar las disoluciones iniciales el volumen total de la disolución aumentará al doble, las concentraciones de los iones $[Ca^{2+}]$ y $[SO_4^{2-}]$ disminuirán dos veces en comparación con las iniciales. De este modo

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 0{,}005 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Hallamos el producto de concentraciones de los iones:

$$[Ca^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = (5 \cdot 10^{-3})^2 = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$$

Por los datos de la tabla 8 del Apéndice $PS_{CaSO_4} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$. El valor hallado del producto de concentraciones de los iones es menor que esta magnitud; por consiguiente, la disolución será no saturada con respecto al sulfato de calcio y el precipitado no se forma.

Si una disolución saturada de electrólito poco soluble contiene también otros electrólitos, la fuerza iónica de la disolución puede ser bastante considerable. En estos casos, en los cálculos en que se recurre al producto de solubilidad se deben tener en cuenta los coeficientes de actividad.

Ejemplo 5. El producto de solubilidad del oxalato de calcio CaC_2O_4 es igual a $2 \cdot 10^{-9}$. Determinar la solubilidad de esta sal en una disolución 0,1 *M* de oxalato de amonio $(NH_4)_2C_2O_4$.

Solución. Expresemos el producto de solubilidad de CaC_2O_4 por medio de la actividad de sus iones:

$$PS_{CaC_2O_4} = a_{Ca^{2+}} a_{C_2O_4^{2-}} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] f_{Ca^{2+}} f_{C_2O_4^{2-}}$$

Designando la solubilidad buscada de la sal mediante *s*, hallamos que $[Ca^{2+}] = s$ mol/l y $[C_2O^{2-}] = 0{,}1$ mol/l.

De este modo

$$2 \cdot 10^{-9} = 0{,}1 s f_{Ca^{2+}} f_{C_2O_4^{2-}}$$

$$s = 2 \cdot 10^{-8} / (f_{Ca^{2+}} f_{C_2O_4^{2-}})$$

Para determinar los valores de los coeficientes de actividad es necesario calcular la fuerza iónica de la disolución 0,1 M de $(NH_4)_2C_2O_4$:

$$I = 0{,}5\,(0{,}2 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 2^2) = 0{,}3$$

De acuerdo con los datos de la tabla 7 del Apéndice, para esta fuerza iónica los coeficientes de actividad de los iones con dos cargas son iguales a 0,42. Entonces

$$s = 2 \cdot 10^{-8} / (0{,}42 \cdot 0{,}42) = 1{,}1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Haciendo la comparación del valor hallado con los resultados del cálculo aproximado sin tener en cuenta los coeficientes de actividad (véase el ejemplo 3), advertimos que el desprecio de los coeficientes de actividad dio lugar a un considerable error.

Problemas *

559. La solubilidad de $CaCO_3$ a 35°C es igual a $6{,}9 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Calcular el producto de solubilidad de esta sal.
560. Calcular el producto de solubilidad de $PbBr_2$ a 25°C si la solubilidad de la sal a esta temperatura es igual a $1{,}32 \cdot 10^{-2}$ mol/l.
561. En 500 ml de agua a 18°C se disuelven 0,0166 g de Ag_2CrO_4. ¿A qué es igual el producto de solubilidad de esta sal?
562. Para disolver 1,16 g de PbI_2 se necesitaron 2 l de agua. Determinar el producto de solubilidad de la sal.
563. Partiendo del producto de solubilidad del carbonato de calcio hallar la masa de $CaCO_3$ contenida en 100 ml de su disolución saturada.
564. Hallar la masa de plata que se encuentra en forma de iones en 1 l de disolución saturada de AgBr.
565. Calcular el volumen de agua necesario para disolver 1 g de $BaSO_4$ a la temperatura de 25°C.
566. ¿Qué volumen de disolución saturada de Ag_2S contiene 1 mg de sal disuelta?
567. ¿Cuántas veces la solubilidad (en mol/l) de $Fe(OH)_2$ en agua es mayor que la de $Fe(OH)_3$ a la temperatura de 25°C?

* Al resolver los problemas de este apartado, en los casos necesarios se debe recurrir a las tablas 7 y 8 del Apéndice.

568. ¿Se formará o no el precipitado de sulfato de plata si se añade a una disolución 0,02 M de $AgNO_3$ un volumen igual de disolución 1 N de H_2SO_4?

569. Se añadieron a 50 ml de una disolución 0,001 N de HCl 450 ml de disolución 0,0001 N de $AgNO_3$. ¿Se formará o no el precipitado de cloruro de plata?

570. ¿Se formará o no el precipitado de cloruro de plomo si se añade a una disolución 0,1 N de $Pb(NO_3)_2$ un volumen igual de solución 0,4 N de NaCl?

571. ¿Cuántas veces disminuirá la concentración de los iones plata en una disolución saturada de AgCl si añadimos a ésta tanta cantidad de ácido clorhídrico que la concentración de los iones Cl^- en la disolución se haga igual a 0,03 mol/l?

572. Calcular la solubilidad (en mol/l) de CaF_2 en agua y en una disolución 0,05 M de $CaCl_2$. ¿Cuántas veces la solubilidad en el segundo caso es menor que en el primero?

573. ¿Cuántas veces la solubilidad de AgCl en una disolución 0,001 N de NaCl es menor que en agua? Realizar el cálculo teniendo en cuenta los coeficientes de actividad, valiéndose de los datos aducidos en la tabla 7 del Apéndice.

Preguntas para autocontrol

574. ¿En qué de los casos indicados la disolución del electrólito MX es no saturada: a) $[M^+][X^-] < PS$; b) $[M^+][X^-] = PS$; c) $[M^+][X^-] > PS$?

575. Designemos la solubilidad de AgCl en agua y en disoluciones 0,01 M de $CaCl_2$, 0,01 M de NaCl y 0,05 M de $AgNO_3$ con s_0, s_1, s y s_3, respectivamente. ¿Qué relación entre estas magnitudes es correcta?: a) $s_0 > s_1 > s_2 > s_3$; b) $s_0 > s_2 > s_1 > s_3$; c) $s_0 > s_1 = s_2 > s_3$; d) $s_0 > s_2 > s_3 > s_1$?

576. Se añade lentamente a una disolución 0,01 N de H_2SO_4 otra que contiene 0,01 mol/l de $CaCl_2$ y 0,01 mol/l de $SrCl_2$. ¿Qué precipitado se formará primero: a) de $SrSO_4$; b) de $CaSO_4$?

577. Los productos de solubilidad de NiC_2O_4 y de Na_3AlF_6 son iguales ($4 \cdot 10^{-10}$). ¿Qué relación entre las solubilidades (mol/l) de estas sales es correcta: a) $s_{NiC_2O_4} > s_{Na_3AlF_6}$; b) $s_{NiC_2O_4} = s_{Na_3AlF_6}$; d) $s_{NiC_2O_4} < s_{Na_3AlF_6}$?

578. Los productos de solubilidad de $AgBrO_3$ y de Ag_2SO_4 son iguales a $5{,}5 \cdot 10^{-5}$ y $2 \cdot 10^{-5}$, respectivamente. Señalar la relación correcta entre las solubilidades (s, mol/l)

de estas sales: a) $s_{AgBrO_3} < s_{Ag_2SO_4}$; b) $s_{AgBrO_3} \approx s_{Ag_2SO_4}$; c) $s_{AgBrO_3} > s_{Ag_2SO_4}$.

579. ¿Cómo cambiará la solubilidad de CaF_2 en una disolución 0,1 *M* de KNO_3 en comparación con su solubilidad en agua: a) aumentará; b) disminuirá; c) seguirá invariable?

5. Reacciones de intercambio en las disoluciones de electrólitos. Hidrólisis de las sales

En reacciones de intercambio que se desarrollan en las disoluciones de electrólitos, a la par de moléculas no disociadas de electrólitos débiles, sustancias sólidas y gases participan también los iones que se encuentran en la disolución. Esta es la razón de que la esencia de los procesos que transcurren se expresa con máxima plenitud cuando éstos se representan en forma de ecuaciones iónicas. En estas ecuaciones los electrólitos débiles, los compuestos poco solubles y los gases se escriben en forma molecular, y los electrólitos fuertes que se encuentran en la disolución, en forma de iones que los integran. Por ejemplo, las ecuaciones de las reacciones de neutralización de los ácidos fuertes con bases fuertes

$$HClO_4 + NaOH = NaClO_4 + H_2O$$
$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

se expresan mediante una misma ecuación iónica

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

de la cual se infiere que la esencia de estos procesos se reduce a la formación, a partir de iones hidrógeno e iones hidroxilo, de un electrólito poco disociado: el agua.

Análogamente, las ecuaciones de las reacciones

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$$
$$Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaNO_3$$

expresan un mismo proceso de formación, a partir de iones Ba^{2+} y SO_4^{2-}, del precipitado de un electrólito poco soluble: del sulfato de bario:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$$

Los ejemplos examinados demuestran que *las reacciones de intercambio en las disoluciones de electrólitos se desarrollan en la dirección de combinación de los iones que da lugar a la formación de sustancias poco solubles (precipitado o gases) o de moléculas de electrólitos débiles.*

Ejemplo 1. Escribir las ecuaciones iónicas de las reacciones entre las siguientes sustancias: CH_3COONa y H_2SO_4; Na_2CO_3 y HNO_3; HCN y $Ca(OH)_2$; $Pb(NO_3)_2$ y K_2CrO_4.

Solución. Puesto que CH_3COOH, HCN y H_2O son electrólitos débiles, y CO_2 y $PbCrO_4$, sustancias poco solubles en agua, las ecuaciones buscadas tendrán la siguiente forma:

$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$$

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2\uparrow + H_2O$$

$$HCN + OH^- = CN^- + H_2O$$

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4\downarrow$$

En los casos en que sustancias poco solubles (o electrólitos débiles) están presentes tanto entre las sustancias iniciales, como entre los productos de la reacción, el equilibrio se desplaza en la dirección de formación de sustancias mínimamente solubles y mínimamente disociadas. Por ejemplo, al neutralizar un ácido débil con una base fuerte

$$CH_3COOH + KOH = CH_3COOK + H_2O$$

o bien

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

en la reacción participan dos electrólitos débiles: el ácido débil (CH_3COOH) y el agua. En este caso el equilibrio resulta desplazado fuertemente hacia la formación del electrólito más débil, o sea, del agua cuya constante de ionización ($1.8 \cdot 10^{-16}$) es mucho menor que la constante de ionización del ácido acético ($1.8 \cdot 10^{-5}$). Sin embargo, esta reacción no transcurrirá hasta el final: en la disolución quedará una cantidad pequeña de moléculas no disociadas de CH_3COOH y de iones OH^-, de suerte que la disolución no será neutra (como sucede durante la neutralización de un ácido fuerte con una base fuerte) sino débilmente alcalina.

De forma análoga, al neutralizar una base débil con un ácido fuerte

$$Zn(OH)_2 + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2H_2O$$

o bien

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{2+} + 2H_2O$$

el equilibrio estará desplazado fuertemente a la derecha, o sea, al lado de formación de un electrólito más débil (agua), pero, al alcanzar el equilibrio, en la disolución quedará una cantidad pequeña de moléculas no disociadas de la base y de iones H^+; la disolución será débilmente ácida.

De este modo, las reacciones de neutralización en las cuales participan ácidos o bases débiles son reversibles, es decir, pueden desarrollarse no sólo en el sentido directo, sino también en el inverso. Esta circunstancia significa que durante la disolución en agua de una sal en cuya composición entra el anión de un ácido débil o el catión de una base débil tiene lugar el proceso *de hidrólisis*, o sea, de reacción de intercambio de la sal con agua como resultado de la cual se forma un ácido débil o una base débil.

Si la sal está formada por un ácido débil y una base fuerte, entonces, como resultado de la hidrólisis, en la disolución se forman iones hidroxilo y se hace alcalina, por ejemplo:

$$KCN + H_2O \rightleftarrows HCN + KOH$$

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$$

Como se ve, en tales casos se somete a la hidrólisis el anión de la sal.

Durante la hidrólisis de una sal formada por un ácido fuerte y una base débil se somete a la hidrólisis el catión de la sal; en este caso en la disolución aumenta la concentración de los iones hidrógeno y dicha disolución se hace ácida, por ejemplo:

$$ZnCl_2 + H_2O \rightleftarrows Zn(OH)Cl + HCl$$

$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftarrows ZnOH^+ + H^+$$

Cuando con agua reacciona una sal formada por un ácido débil y una base débil, se somete a la hidrólisis tanto el catión, como el anión de la sal; por ejemplo, durante la hidrólisis del acetato de plomo

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2O \rightleftarrows Pb(OH)CH_3COO + CH_3COOH$$

se desarrollan paralelamente dos procesos:

$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftarrows PbOH^+ + H^+$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

En este caso el medio de la disolución depende de la fuerza relativa del ácido y de la base que forman la sal. Si $K_{ácido} \approx K_{base}$, el catión y el anión se hidrolizan en igual medida, y la disolución será neutra; si $K_{ácido} > K_{base}$, el catión de la sal se hidroliza en mayor grado que el anión, de modo que la concentración de los iones H^+ en la disolución será mayor que la de los iones hidroxilo, y la disolución será débilmente ácida; por fin, si $K_{ácido} < K_{base}$, entonces, a la hidrólisis se somete, preferentemente, el anión de la sal, y la disolución será débilmente alcalina.

Las sales formadas por un ácido fuerte y una base fuerte no se hidrolizan debido a que, en este caso, la reacción de

neutralización — inversa a la hidrólisis— es prácticamente irreversible, es decir, se desarrolla hasta el final.

La hidrólisis de la sal formada por un ácido débil HA y una base fuerte se caracteriza por la *constante de hidrólisis* K_h:

$$K_h = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{ácido}}$$

Aquí K_{H_2O} es el producto iónico del agua.

La última relación muestra que cuanto más débil es el ácido, o sea, cuanto menor es la constante de su disociación, tanto mayor es la constante de hidrólisis de la sal formada por este ácido.

Análogamente, para la sal de una base débil MOH y un ácido fuerte

$$K_h = \frac{[H^+][MOH]}{[M^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{base}}$$

De aquí se desprende que K es tanto mayor cuanto menor es K_{base}, o sea, cuanto más débil es la base MOH.

Se denomina *grado de hidrólisis* h la fracción del electrólito sometida a la hidrólisis. Aquél está relacionado con la constante de hidrólisis K_h por medio de una ecuación análoga a la de la ley de dilución de Ostwald para la disociación de un electrólito débil:

$$K_h = h^2 C_M/(1-h)$$

Con mayor frecuencia, la fracción hidrolizada de la sal es muy pequeña y la concentración de los productos de la hidrólisis es ínfima. En estos casos $h \ll 1$, y en el denominador de la última fórmula esta magnitud se puede despreciar. Entonces, la ligazón entre K_h y h se expresará mediante relaciones más simples:

$$K_h = h^2 C_M \quad \text{o bien} \quad h = \sqrt{K_h/C_M}$$

De la última ecuación se deduce que el grado de hidrólisis de la sal dada es tanto mayor cuanto menor es su concentración; en otras palabras, *al diluir la disolución de una sal que se hidroliza el grado de su hidrólisis aumenta.*

Ejemplo 2. Calcular el grado de hidrólisis del acetato de potasio en una disolución 0,1 *M* y el pH de la disolución.

Solución. La ecuación de la reacción de hidrólisis es:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Para calcular el grado de hidrólisis hallemos, ante todo, la constante de hidrólisis. Utilicemos con este fin el valor de la constante de ionización del ácido acético

$(1{,}8 \cdot 10^{-5})$ dado en la tabla 6 del Apéndice:

$$K_h = K_{H_2O}/K_{ácido} = 10^{-14}/(1{,}8 \cdot 10^{-5}) = 5{,}56 \cdot 10^{-10}$$

Ahora hallemos el grado de hidrólisis:

$$h = \sqrt{K_h/C_M} = \sqrt{5{,}56 \cdot 10^{-10}/0{,}1} = 7{,}5 \cdot 10^{-5}$$

Para calcular el pH es necesario tener en cuenta el hecho de que debido a la hidrólisis de cada anión CH_3COO^- se forma un ion hidroxilo. Si la concentración inicial de los aniones que se hidrolizan es C_M mol/l, y se ha sometido a la hidrólisis la fracción h de estos aniones, en este caso se han formado hC_M mol/l de iones OH^-. De este modo

$$[OH^-] = hC_M = 7{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1 = 7{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Por consiguiente,

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (7{,}5 \cdot 10^{-6}) = -(\bar{6},88) =$$

$$= -(-5{,}12) = 5{,}12$$

De aquí: $pH = 14 - pOH = 14 - 5{,}12 = 8{,}88$.

La hidrólisis de las sales formadas por ácidos polibásicos débiles se desarrolla en etapas, con la particularidad de que como productos de las primeras etapas de la hidrólisis intervienen sales ácidas. Así, por ejemplo, durante la hidrólisis del carbonato de potasio el ion CO_3^{2-} adiciona un ion hidrógeno, formándose el ion hidrocarbonato HCO_3^-

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

o bien, en forma molecular:

$$K_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows KHCO_3 + KOH$$

Ésta es la primera etapa de la hidrólisis. La correspondiente constante de hidrólisis viene determinada por el valor de la constante de ionización del ácido (HCO_3^-) que se forma durante la hidrólisis, es decir, por la segunda constante de ionización del ácido carbónico H_2CO_3 $(4{,}7 \cdot 10^{-11})$. De este modo

$$K_{h1} = K_{H_2O}/K_{ácido\ 2} = 10^{-14}/(4{,}7 \cdot 10^{-11}) = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$$

La acumulación de los iones OH^- en la disolución impide el desarrollo ulterior de la hidrólisis. Sin embargo, si los iones hidroxilo que se forman se combinan (añadiendo, por ejemplo, un ácido a la disolución), el anión HCO_3^-, a su vez, se somete a la hidrólisis (segunda etapa de la hidrólisis)

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

o bien, en forma molecular:

$$KHCO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + KOH$$

La constante de hidrólisis en la segunda etapa se determina por el valor de la primera constante de ionización del ácido carbónico ($4{,}5 \cdot 10^{-7}$):

$$K_{h_2} = K_{H_2O}/K_{\text{ácido 1}} = 10^{-14}/(4{,}5 \cdot 10^{-7}) = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$$

Como se ve, $K_{h_2} \ll K_{h_1}$. Esto está relacionado con el hecho de que la constante de ionización del ácido en la primera etapa, por regla general, es mucho mayor que dicha constante en la segunda etapa. Ésta es la razón de que en los cálculos aproximados referentes a la hidrólisis de las sales de ácidos polibásicos débiles es posible tomar en consideración tan sólo la hidrólisis en la primera etapa.

También en etapas transcurre la hidrólisis de las sales formadas por bases débiles de metales polivalentes. Como resultado de la hidrólisis en la primera etapa se forma una sal básica, por ejemplo:

$$ZnCl_2 + H_2O \rightleftarrows ZnOHCl + HCl$$
$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftarrows ZnOH^+ + H^+$$

La segunda etapa de la hidrólisis representa la reacción con agua de la sal básica formada (o, más exactamente, del catión hidroxi formado):

$$ZnOHCl + H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 + HCl$$
$$ZnOH^+ + H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 + H^+$$

En semejantes casos K_{h_1} supera considerablemente K_{h_2}, y si los iones H^+ que se forman no se combinan, la hidrólisis en la segunda etapa prácticamente no se desarrolla.

Ejemplo 3. Determinar el pH de una disolución 0,1 *M* de ortofosfato de potasio.

Solución. Consideremos que la hidrólisis, prácticamente, transcurre tan sólo en la primera etapa:

$$K_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows K_2HPO_4 + KOH$$
$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-$$

La constante de hidrólisis en esta etapa viene determinada por la constante de ionización de la sal débil formada HPO_4^{2-}, es decir, por la tercera constante de ionización del ácido ortofosfórico ($1{,}3 \cdot 10^{-12}$):

$$K_{h_1} = K_{H_2O}/K_3 = 10^{-14}/(1{,}3 \cdot 10^{-12}) = 7{,}7 \cdot 10^{-3}$$

Hallemos el grado de hidrólisis:

$$h = \sqrt{K_{h_1}/C_M} = \sqrt{7{,}7 \cdot 10^{-3}/0{,}1} = 2{,}8 \cdot 10^{-1}$$

La concentración de los iones hidroxilo formados es igual a hC_M, o sea, $[OH^-] = 2{,}8 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}1 = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$, de donde $pOH = -\log(2{,}8 \cdot 10^{-3}) = 2{,}55$.

Obtenemos definitivamente: $pH = 14 - pOH = 11{,}45$.

Si en la disolución de la sal que se hidroliza se introduce un reactivo que adiciona los iones H^+ u OH^- los cuales se forman durante la hidrólisis, entonces, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplaza en el sentido de reforzar la hidrólisis; como resultado, la hidrólisis puede transcurrir completamente, hasta la formación de los productos finales. En este caso los iones H^+ (o bien, OH^-) pueden combinarse en moléculas de agua, introduciendo en la disolución no sólo un álcali (o ácido), sino también otra sal cuya hidrólisis da lugar a la acumulación de iones OH^- (o de iones H^+) en la disolución; los iones H^+ y OH^- se neutralizarán recíprocamente lo que provocará el reforzamiento mutuo de la hidrólisis de ambas sales y, como resultado, la formación de los productos finales de la hidrólisis. Por ejemplo, al mezclar las disoluciones de Na_2CO_3 y $AlCl_3$ en las cuales se tiene, respectivamente, un exceso de iones OH^- y H^+, el reforzamiento mutuo de la hidrólisis conduce al desprendimiento de CO_2 y a la formación del precipitado de $Al(OH)_3$:

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$

$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$$

En tales casos, el que forma el precipitado es el menos soluble entre los posibles productos de la hidrólisis. Así, por ejemplo, la solubilidad del hidroxicarbonato de cobre $(CuOH)_2CO_3$ es menor que la del hidróxido de cobre $Cu(OH)_2$. Debido a esta circunstancia, al mezclar las disoluciones de $CuSO_4$ y de Na_2CO_3, el producto final de la hidrólisis es precisamente $(CuOH)_2CO_3$:

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = (CuOH)_2CO_3\downarrow + CO_2\uparrow + 2Na_2SO_4$$

$$2Cu^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2O = (CuOH)_2CO_3\downarrow + CO_2\uparrow$$

El equilibrio de la hidrólisis puede desplazarse también debido a la variación de la temperatura. Por cuanto la reacción de neutralización —que es un proceso inverso a la hidrólisis— se desarrolla con el desprendimiento de calor, resulta que la reacción de hidrólisis es un proceso endotérmico. Por esta causa, el aumento de la temperatura conduce a la intensificación de la hidrólisis, mientras que la disminución de aquélla provoca el debilitamiento de este proceso.

Problemas

580. Escribir las ecuaciones iónicas de las reacciones que dan lugar a la formación de precipitados o gases poco solubles: a) $Pb(NO_3)_2 + KI$; b) $NiCl_2 + H_2S$; c) $K_2CO_3 + HCl$; d) $CuSO_4 + NaOH$; e) $CaCO_3 + HCl$; f) $Na_2SO_3 + H_2SO_4$; g) $AlBr_3 + AgNO_3$.

581. Escribir las ecuaciones iónicas de las reacciones que dan lugar a la formación de compuestos poco disociados: a) $Na_2S + H_2SO_4$; b) $FeS + HCl$; c) $HCOOK + HNO_3$; d) $NH_4Cl + Ca(OH)_2$; e) $NaOCl + HNO_3$.

582. Escribir las ecuaciones iónicas de las reacciones de neutralización: a) $HCl + Ba(OH)_2$; b) $HF + KOH$; c) $Fe(OH)_3 + HNO_3$; d) $CH_3COOH + NH_4OH$; e) $HNO_2 + NH_4OH$; f) $H_2S + NH_4OH$.
Señalar cuáles de estas reacciones son reversibles y cuáles, irreversibles.

583. Escribir en forma molecular las ecuaciones de las reacciones que se expresan por medio de las siguientes ecuaciones iónicas:

$$NO_2^- + H^+ = HNO_2$$

$$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2$$

$$Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2 \downarrow$$

584. Escribir las ecuaciones iónicas de las reacciones de interacción entre las disoluciones acuosas de las siguientes sustancias: a) $NaHCO_3$ y HCl; b) $FeCl_3$ y KOH; c) $Pb(CH_3COO)_2$ y Na_2S; d) KHS y H_2SO_4; e) $Zn(NO_3)_2 + KOH$ (exceso); f) $Ca(OH)_2 + CO_2$; g) $Ca(OH)_2 + CO_2$ (exceso).
Señalar para cada caso la causa del desplazamiento del equilibrio en el sentido de la reacción directa.

585. ¿Cuáles entre las sales enumeradas a continuación se someten a la hidrólisis: $NaCN$, KNO_3, $KOCl$, $NaNO_2$, NH_4CH_3COO, $CaCl_2$, $NaClO_4$, $KHCOO$, KBr? Para cada sal que se hidroliza escribir la ecuación iónica de la hidrólisis y señalar la reacción de su disolución acuosa.

586. Señalar qué sales entre las enumeradas a continuación se someten a la hidrólisis: $ZnBr_2$, K_2S, $Fe_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$, $Cr(NO_3)_3$, K_2CO_3, Na_3PO_4, $CuCl_2$. Escribir para cada una de las sales que se hidrolizan las ecuaciones de

Al resolver los problemas de este apartado, para calcular la constante de hidrólisis en los casos necesarios conviene utilizar los datos de la tabla 6 del Apéndice.

hidrólisis en cada etapa en forma molecular e iónica e indicar la reacción de la disolución acuosa de la sal.

587. ¿Qué color adquirirá el tornasol en las disoluciones acuosas de KCN, NH_4Cl, K_2SO_3, $NaNO_2$, $FeCl_3$, Na_2CO_3 Na_2SO_4? Argumentar la respuesta.

588. Calcular la constante de hidrólisis del fluoruro de potasio, determinar el grado de hidrólisis de esta sal en una disolución 0,01 *M* y hallar el pH de la disolución.

589. Calcular la constante de hidrólisis del cloruro de amonio, determinar el grado de hidrólisis de esta sal en una disolución 0,01 *M* y hallar el pH de la disolución.

590. Determinar el pH de una disolución 0,02 N de sosa Na_2CO_3 teniendo en cuenta solamente la primera etapa de la hidrólisis.

591. Comparar el grado de hidrólisis de la sal y el pH del medio en las disoluciones 0,1 *M* y 0,001 *M* de cianuro de potasio.

592. A la temperatura de 60°C el producto iónico del agua $K_{H_2O} = 10^{-13}$. Considerando que la constante de ionización del ácido hipocloroso no varía con la temperatura, determinar el pH de una disolución 0,001 N de KOCl a 25 y a 60°C.

593. El pH de una disolución 0,1 *M* de una sal sódica de cierto ácido orgánico monobásico es igual a 10. Calcular la constante de ionización de este ácido.

594. Partiendo de los valores de las constantes de ionización de los ácidos y bases correspondientes, señalar la reacción de las disoluciones acuosas de las siguientes sales: NH_4CN, NH_4F, $(NH_4)_2S$.

595. Para el pH $< 3{,}1$ el indicador rojo de metilo tiene coloración roja, para el pH $> 6{,}3$ su coloración es amarilla y para los valores intermedios del pH su coloración es anaranjada. ¿Cuál será la coloración del indicador en una disolución 0,1 *M* de NH_4Br?

596. La disolución de NaH_2PO_4 acusa una reacción débilmente ácida, y la de Na_3PO_4, una fuertemente alcalina. Explicar estos hechos, fundamentándolos con ecuaciones iónicas correspondientes.

597. ¿Por qué la disolución de $NaHCO_3$ acusa una reacción débilmente alcalina y la de $NaHSO_3$ una débilmente ácida?

598. Al mezclar las disoluciones acuosas de $Cr(NO_3)_3$ y de Na_2S se forma un precipitado de hidróxido de cromo(III) y se desprende un gas. Escribir ecuaciones molecular e iónica de la reacción que se desarrolla.

Preguntas para autocontrol

599. ¿En qué dirección estará desplazado el equilibrio de la reacción $AgI(cris.) + NaCl(aq.) \rightleftarrows AgCl(cris.) + NaI(aq.)$: a) en el sentido de la reacción directa; b) en el sentido de la reacción inversa?

600. ¿En qué dirección, en una disolución acuosa, estará desplazado el equilibrio de la reacción $CH_3COONa + CH_2ClCOOH \rightleftarrows CH_3COOH + CH_2ClCOONa$: a) en el sentido de la reacción directa; b) en el sentido de la reacción inversa?

601. Señalar qué orden de disposición de disoluciones con igual concentración molar corresponde al crecimiento del pH: a) $NH_4Cl - NaNO_3 - CH_2ClCOONa - NaF - CH_3COONa - NaCN$; b) $NaCN - CH_3COONa - NaF$ $CH_2ClCOONa - NaNO_3 = NH_4Cl$.

602. Se mezclan en relaciones equivalentes una disolución de ácido y una disolución de base. ¿Para cuáles de los pares (ácido + base) enumerados la reacción de la disolución será neutra: a) $NH_4OH + HCl$; b) $NH_4OH + CH_3COOH$; c) $NaOH + HCl$; d) $NaOH + CH_3COOH$?

603. ¿Cuáles de las sales enumeradas a continuación, al someterlas a la hidrólisis parcial, forman sales básicas: a) $Cr_2(SO_4)_3$; b) Na_2CO_3; c) $AgNO_3$; d) $AlCl_3$?

604. El tornasol varía su coloración en el intervalo de pH desde 5 hasta 8,3. ¿Cuál será la coloración de una disolución 0,001 *M* de acetato de sodio CH_3COONa ($K_a = 5{,}6 \cdot 10^{-9}$) que contiene tornasol: a) roja; b) violeta; c) azul?

605. El indicador anaranjado de metilo varía su coloración de roja a amarilla en el intervalo de pH desde 3,2 hasta 4,4. ¿Cuál será la coloración de una disolución 0,1 *M* de acetato de amonio CH_3COONH_4 que contiene anaranjado de metilo: a) roja; b) anaranjada; c) amarilla?

606. Las constantes de disociación del ácido nitrohídrico HN_3 y del hidróxido de amonio NH_4OH son aproximadamente iguales. ¿Cuál será la relación de los valores de pH en las disoluciones de NaN_3 (pH_1) y de NH_4NO_3 (pH_2) con una misma concentración molar: a) $pH_1 > pH_2$; b) $pH_1 \approx pH_2$; c) $pH_1 < pH_2$?
Debido a que: 1) ambas sales se hidrolizan en igual medida; 2) en una sal se hidroliza el catión, y en la otra, el anión.

607. ¿Cuáles de las sustancias reaccionantes mencionadas a continuación, al añadirles a la disolución de $FeCl_3$, intensificarán la hidrólisis de la sal: a) HCl; b) NaOH; c) $ZnCl_2$; d) Na_2CO_3; e) NH_4Cl; f) Zn; g) H_2O?

8. Reacciones de oxidación-reducción. Fundamentos de electroquímica

1. Número de valencia o de oxidación. Oxidación y reducción

El número de valencia o *de oxidación* del elemento en un compuesto se define como número de electrones desplazados del átomo del elemento dado a otros átomos (cuando la oxidación es positiva) o de otros átomos al átomo del elemento dado (cuando la oxidación es negativa).

Para calcular el número de valencia o de oxidación del elemento en un compuesto conviene partir de las siguientes tesis: 1) los números de valencia o de oxidación de los elementos en las sustancias simples se toman iguales a cero; 2) la suma algebraica de los números de valencia o de oxidación de todos los átomos que entran en la composición de la molécula es igual a cero; 3) el número de valencia o de oxidación constante en los compuestos lo acusan los metales alcalinos (+1), los metales del subgrupo principal del grupo II, así como cinc y cadmio (+2); 4) el hidrógeno acusa el número de valencia o de oxidación +1 en todos los compuestos a excepción de los hidruros de metales (NaH, CaH_2, etc.) donde su número de valencia o de oxidación es igual a —1; 5) el número de valencia o de oxidación del oxígeno en los compuestos es igual a —2, excepto los peróxidos (—1) y el fluoruro de oxígeno OF_2 (+2).

Basándose en lo expuesto es fácil, por ejemplo, establecer que en los compuestos NH_3, N_2H_4, NH_4OH, N_2O, NO, HNO_2, NO_2 y HNO_3 el número de valencia o de oxidación del nitrógeno es igual a —3, —2, —1, +1, +2, +3, +4, +5, respectivamente.

Se denominan *reacciones de oxidación-reducción* (o, simplemente, redox) aquellas debido a las cuales varía el número de valencia o de oxidación de uno o de varios elementos que entran en la composición de las sustancias reaccionantes. La pérdida de electrones por el átomo que viene acompañada

de aumento de su número de valencia o de oxidación lleva el nombre de *oxidación*; la ganancia de electrones por el átomo, lo que conduce a la disminución de su número de valencia o de oxidación se llama *reducción*.

La sustancia en cuya composición entra el elemento que se oxida se denomina *reductor*; la sustancia que contiene el elemento que se reduce se conoce como *oxidante*. Así, por ejemplo, en la reacción

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

el aluminio aumenta el número de valencia o de oxidación desde 0 hasta +3 y sirve de reductor; como resultado de la reacción la forma reducida del aluminio (aluminio libre) se oxida, transformándose en forma oxidada conjugada con la primera (aluminio tiene un número de valencia o de oxidación +3). En esta reacción el oxígeno disminuye el número de valencia o de oxidación desde cero hasta —2 y sirve de oxidante; debido a la reacción la forma oxidada del oxígeno (oxígeno libre) se reduce y se transforma en forma oxidada conjugada con la primera (el número de valencia o de oxidación del oxígeno es —2). Ambos procesos —la oxidación y la reducción— se desarrollan simultáneamente. En este caso, el número total de electrones perdidos por el reductor es igual al número total de electrones ganados por el oxidante.

En la reacción examinada están en acción recíproca dos sustancias una de las cuales sirve de oxidante (oxígeno), y la otra, de reductor (aluminio). Las reacciones de este tipo pertenecen a las *de oxidación-reducción intermolecular*. La reacción

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$$

sirve de ejemplo de reacciones *de autooxidación-reducción (desproporcionación)* en las cuales se forman simultáneamente compuestos que contienen el elemento dado en el estado más oxidado y en el más reducido en comparación con el inicial; en este caso, la sustancia inicial tiene unas funciones tanto de oxidante, como de reductor. En la última reacción el ácido fosforoso H_3PO_3 (el número de valencia o de oxidación del fósforo es +3) hace las veces tanto de oxidante, con la particularidad de que el fósforo se reduce al número de valencia o de oxidación —3 (PH_3), como de reductor, siendo que en el último caso el fósforo se oxida al número de valencia o de oxidación +5 (H_3PO_4). Tales reacciones son posibles si el elemento correspondiente se encuentra en el compuesto inicial en estado intermedio de oxidación; así, por ejemplo, en el ejemplo examinado el número de valencia o de oxidación del fósforo en el compuesto inicial (+3) tiene valor intermedio entre los núme-

ros de valencia o de oxidación posibles máximo (+5) y mínimo (−3) de este elemento.

En la reacción

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

se reduce el cromo que disminuye el número de valencia o de oxidación desde +6 hasta +3, y se oxida el nitrógeno que eleva el número de valencia o de oxidación desde −3 hasta 0. Estos dos elementos juntos forman parte de una misma sustancia inicial. Reacciones de este tipo se denominan *reacciones de oxidación-reducción intramolecular*. A éstas pertenecen, en particular, muchas reacciones de descomposición térmica de sustancias complejas.

Problemas

608. Determinar el número de valencia o de oxidación del azufre en los siguientes compuestos: SO_2, H_2S, Na_2SO_3, CS_2, H_2SO_4, As_2S_3.

609. Determinar el número de valencia o de oxidación del cromo en los siguientes compuestos: K_2CrO_4, Cr_2O_3, $Fe(CrO_2)_2$, $K_2Cr_2O_7$, $Cr_2(SO_4)_3$, Na_3 [$Cr(OH)_6$].

610. Señalar cuáles de los procesos mencionados a continuación representan la oxidación, y cuáles la reducción: $S \rightarrow SO_4^{2-}$; $S \rightarrow S^{2-}$; $Sn \rightarrow Sn^{4+}$; $K \rightarrow K^+$; $Br_2 \rightarrow 2Br^-$; $2H^+ \rightarrow H_2$; $H_2 \rightarrow 2H^-$; $V^{2+} \rightarrow VO_3^-$; $Cl^- \rightarrow ClO_3^-$; $IO_3^- \rightarrow I_2$; $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$.

611. Señalar en cuáles de los procesos enumerados a continuación tiene lugar la oxidación del nitrógeno y en cuáles, su reducción; señalar también cómo varía en cada caso el número de valencia o de oxidación del nitrógeno: $NH_4^+ \rightarrow N_2$; $NO_3^- \rightarrow NO$; $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$; $NO_2 \rightarrow NO_2^-$.

612. ¿Cuáles de las siguientes reacciones pertenecen a las de oxidación-reducción?

a) $H_2 + Br_2 = 2HBr$

b) $NH_4Cl = NH_3 + HCl$

c) $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$

d) $2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$

e) $H_3BO_3 + 4HF = HBF_4 + 3H_2O$

f) $Fe + S = FeS$

613. Señalar para las reacciones que siguen cuáles sustancias y a costa de qué elementos, precisamente, hacen las veces de oxidantes y cuáles desempeñan el papel de

reductores:

a) $SO_2 + Br_2 + 2H_2O = 2HBr + H_2SO_4$

b) $Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2$

c) $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

d) $3I_2 + 6KOH = KIO_3 + 5KI + 3H_2O$

614. ¿Cuáles de las reacciones mencionadas a continuación pertenecen a las de oxidación-reducción intermolecular, a las de oxidación-reducción intramolecular y a las de desproporcionación?

a) $4KMnO_4 + 4KOH = 4K_2MnO_4 + O_2 + 2H_2O$

b) $H_2SO_3 + 2H_2S = 3S + 3H_2O$

c) $NH_4NO_2 = N_2 + 3H_2O$

d) $4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$

e) $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$

f) $2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 4H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$

Preguntas para autocontrol

615. Señalar cuáles de las reacciones enumeradas a continuación pertenecen a las de oxidación-reducción:

a) $Cr_2(SO_4)_3 + 6RbOH = 2Cr(OH)_3 + 3Rb_2SO_4$

b) $2Rb + 2H_2O = 2RbOH + H_2$

c) $2CuI_2 = 2CuI + I_2$

d) $NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3 + H_2O$

e) $2K_4[Fe(CN)_6] + Br_2 = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KBr$

616. Entre las transformaciones citadas señalar las reacciones de desproporcionación:

a) $S + KOH \rightarrow K_2SO_3 + K_2S + H_2O$

b) $Au_2O_3 \rightarrow Au + O_2$

c) $HCl + CrO_3 \rightarrow CrCl_3 + Cl_2 + H_2O$

d) $HClO_3 \rightarrow ClO_2 + HClO_4$

e) $N_2H_4 \rightarrow N_2 + NH_3$

f) $AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_2 + O_2$

617. ¿A qué productos puede oxidarse el agua: a) a O_2 y H^+; b) a OH^- y H_2; c) a $2OH^-$?

618. ¿En qué de las transformaciones indicadas el oxígeno cumple las funciones de reductor:

a) $Ag_2O \rightarrow Ag + O_2$

b) $F_2 + H_2O \rightarrow HF + O_2$

c) $NH_3 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$

d) $AgNO_3 + KOH + H_2O_2 \rightarrow Ag + KNO_3 + O_2$

2. Oxidantes y reductores

Los elementos que tienen un número de valencia o de oxidación superior pueden tan sólo reducirse, puesto que sus átomos son capaces, únicamente, de aceptar electrones: el azufre que tiene un número de valencia o de oxidación +6 (H_2SO_4); el nitrógeno +5 (HNO_3 y nitratos); el manganeso +7 (permanganatos); el cromo +6 (cromatos y dicromatos); el plomo +4 (PbO_2), etc.

Por el contrario, los elementos que tienen un número de valencia o de oxidación inferior sólo pueden oxidarse por cuanto sus átomos únicamente son capaces de perder electrones: el azufre con el numero de valencia o de oxidación —2 (H_2S y sulfuros); el nitrógeno —3 (NH_3 y sus derivados); el yodo —1 (HI y yoduros), etc.

Las sustancias que contienen elementos con los números de valencia o de oxidación intermedios poseen *dualidad oxidante-reductora*. Semejantes sustancias son capaces tanto de perder, como de ganar electrones, en dependencia del «socio» con el cual están en acción recíproca y de las condiciones en que se realiza la reacción.

Seguidamente, se caracterizan algunos oxidantes y reductores más importantes.

Oxidantes

1. Las propiedades oxidantes son características para los **no metales típicos** (F_2, Cl_2, Br_2, I_2, O_2) en estado elemental (libre). **Los halógenos**, cuando intervienen como oxidantes, adquieren un número de valencia o de oxidación —1, con la particularidad de que desde flúor hasta yodo las propiedades oxidantes se debilitan:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

$$4Cl_2 + H_2S + 4H_2O = 8HCl + H_2SO_4$$

$$I_2 + H_2S = 2HI + S$$

El oxígeno al reducirse, pasa al estado de oxidación —2 (H_2O o bien OH^-):

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O = 4(FeOH)SO_4$$

2. Entre **los oxácidos y sus sales** los que pertenecen a oxidantes más importantes son $KMnO_4$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, el ácido sulfúrico concentrado, el ácido nítrico y los nitratos, así como los oxácidos de los halógenos y sus sales.

El permanganato de potasio, manifestando las propiedades oxidantes a costa de Mn(VII), se reduce a diferentes productos, en dependencia de la acidez del medio: en un medio ácido, a Mn^{2+} (el número de valencia o de oxidación del manganeso es +2); en medio neutro y débilmente alcalino, a MnO_2 (el número de valencia o de oxidación es +4); en medio fuertemente alcalino, a ion manganato MnO_4^{2-} (el número de valencia o de oxidación es +6):

$$5K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

$$3K_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 3K_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$$

$$K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O$$

El cromato y el dicromato de potasio $KCrO_4$ y K_2CrO_7 intervienen como oxidantes en medio ácido, reduciéndose a ion Cr^{3+}. Por cuanto en medio ácido el equilibrio

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

está desplazado a la derecha, resulta que el que sirve de oxidante es el ion $Cr_2O_7^{2-}$:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 =$$
$$= Cr_2(SO_4)_3 + 3S + K_2SO_4 + 7H_2O$$

El ácido sulfúrico concentrado manifiesta sus propiedades oxidantes a costa del azufre que tiene un número de valencia o de oxidación +6 y puede reducirse a los números de valencia o de oxidación +4 (SO_2), 0 (azufre libre) ó −2 (H_2S). La composición de los productos de reducción viene determinada, principalmente, por la actividad del reductor, así como por la relación entre las cantidades del reductor y del ácido sulfúrico, por la concentración del ácido y por la temperatura del sistema. Cuanto más activo es el reductor y más alta la concentración del ácido, con tanta mayor profundidad transcurre la reducción. Así, por ejemplo, los metales poco activos (Cu, Sb y otros), como asimismo el bromuro de hidrógeno y algunos no metales reducen el ácido sulfúrico concentrado a SO_2:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

$$C\ (carbón) + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

Los metales activos Mg, Zn, etc.) reducen H_2SO_4 concentrado a azufre libre o a sulfuro de hidrógeno *:

$$3Mg + 4H_2SO_4 = 3MgSO_4 + S + 4H_2O$$

$$4Zn + 5H_2SO_4 + 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$$

* A veces, durante la reducción del ácido sulfúrico se forman simultáneamente en diferentes combinaciones H_2S, S y SO_2.

El ácido nítrico acusa propiedades oxidantes a costa del nitrógeno que tiene un número de valencia o de oxidación +5, con la particularidad de que la capacidad oxidante de HNO_3 se refuerza con el aumento de su concentración. El ácido nítrico concentrado oxida la mayoría de los elementos al número de valencia o de oxidación superior. La composición de los productos de la reducción de HNO_3 depende de la actividad del reductor y de la concentración del ácido; cuanto más activo es el reductor y más diluido el ácido, con tanta mayor profundidad transcurre la reducción del nitrógeno:

concentración del ácido ←

NO_2 NO N_2O N_2 NH_4^+

→ actividad del reductor

Por esta causa, durante la reacción de HNO_3 concentrado con no metales o con metales poco activos se forma el dióxido de nitrógeno:

$$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2 + H_2O$$

Cuando el ácido nítrico más diluido actúa sobre metales poco activos puede desprenderse el óxido de nitrógeno(II)

$$3Cu + 8HNO_3 \text{ (al 35\%)} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

y, en el caso de metales activos, el óxido de nitrógeno(I) o nitrógeno libre *:

$$4Zn + 10HNO_3 \text{ (diluido)} = 4Zn(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O$$

$$5Zn + 12HNO_3 \text{ (diluido)} = 5Zn(NO_3)_2 + N_2 + 6H_2O$$

El ácido nítrico muy diluido, al tratar con éste metales activos, puede reducirse a ion amonio que forma con el ácido el nitrato de amonio:

$$4Mg + 10HNO_3 \text{ (muy diluido)} = 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

A diferencia del ion SO_4^{2-} el ion NO_3^- acusa las propiedades ácidas no sólo en medio ácido, sino también en medio alcalino. En este caso, en las disoluciones, el ion NO_3^- se reduce por los metales activos a NH_3:

$$4Zn + NaNO_3 + 7NaOH + 6H_2O = 4Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3$$

y en las masas fundidas, a nitritos correspondientes:

$$Zn + KNO_3 + 2KOH = K_2ZnO_2 + KNO_2 + H_2O$$

* Por regla general, en tales casos se forma una mezcla de productos de reducción de HNO_3.

Los oxácidos de los halógenos (por ejemplo, $HOCl$, $HClO_3$, $HBrO_3$) **y sus sales**, al actuar como oxidantes, se reducen, habitualmente, al halógeno que tiene un número de valencia o de oxidación -1 (en el caso de cloro y bromo) ó 0 en el caso de yodo):

$$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
$$KBr + MnCl_2 + 2KOH = KBr + MnO_2 + 2KCl + H_2O$$
$$HIO_3 + 5HI = 3I_2 + 3H_2O$$

3. **El hidrógeno** cuyo número de valencia o de oxidación es igual a $+1$ interviene como oxidante preferentemente en las disoluciones de ácidos (por regla general, al reaccionar con los metales que preceden el hidrógeno en la serie electromotriz de los metales):

$$Mg + H_2SO_4 \text{ (diluido)} = MgSO_4 + H_2$$

Sin embargo, al reaccionar con reductores fuertes, puede manifestarse como oxidante también el hidrógeno que forma parte de la composición del agua:

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$$

4. **Los iones de metales que tienen un número de valencia o de oxidación superior** (por ejemplo, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}), al cumplir la función de oxidantes, se transforman en iones con el número de valencia o de oxidación más bajo:

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl$$
$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

Reductores

1. Entre las **sustancias elementales** pertenecen a reductores típicos metales activos (alcalinos y alcalino-térreos, cinc, aluminio, hierro, etc.) así como algunos no metales, tales como hidrógeno, carbono (en forma de carbón o coque), fósforo y silicio. Se debe, además, tener en cuenta que en medio ácido los metales se oxidan a iones cargados positivamente, mientras que en medio alcalino aquellos metales que forman hidróxidos anfóteros (por ejemplo, cinc, aluminio, estaño) entran en la composición de aniones o de complejos hidroxi cargados negativamente. El carbono, las más de las veces, se oxida a CO o CO_2, y el fósforo, al actuar oxidantes fuertes, se oxida a H_3PO_4.

2. **En los hidrácidos** (HCl, HBr, HI, H_2S) y en sus sales los portadores de la función reductora son aniones los cuales, oxidándose, forman, de ordinario, sustancias elementales.

En la serie de los iones haluro las propiedades reductoras se intensifican desde Cl^- hasta I^-.

3. **Los hidruros** de metales alcalinos y alcalino-térreos que contienen el ion H^- manifiestan propiedades reductoras, oxidándose fácilmente a hidrógeno libre:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

4. **Los metales que tienen un número de valencia o de oxidación inferior** (iones Sn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^+, Hg_2^{2+} y otros), al reaccionar con los oxidantes, son capaces de elevar su número de valencia o de oxidación:

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4$$

$$5FeCl_2 + KMnO_4 + 8HCl \text{ (diluido)} =$$
$$= 5FeCl_3 + MnCl_2 + KCl + 4H_2O$$

Dualidad oxidante-reductora

A continuación se insertan unos ejemplos típicos de compuestos capaces de manifestar tanto propiedades oxidantes, como reductoras.

1. **El yodo** en estado libre, a pesar de la función oxidante más acusada, al reaccionar con oxidantes fuertes es capaz de desempeñar el papel de reductor, por ejemplo:

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$$

Además, en medio alcalino, para todos los halógenos, a excepción de flúor, son características las reacciones de desproporcionación

$$Cl_2 + 2KOH = KOCl + KCl + H_2O \quad \text{(en frío)}$$

$$3Cl_2 + 6KOH = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O \quad \text{(en caliente)}$$

2. **El peróxido de hidrógeno** H_2O_2 contiene oxígeno cuyo número de valencia o de oxidación es igual a -1, el cual, en presencia de reductores, puede disminuir el número de valencia o de oxidación hasta -2, y, al reaccionar con los oxidantes es capaz de elevar el número de valencia o de oxidación, transformándose en oxígeno libre:

$$5H_2O_2 + I_2 = 2HIO_3 + 4H_2O \quad (H_2O_2 \text{ es oxidante})$$

$$3H_2O_2 + 2KMnO_4 =$$
$$= 2MnO_2 + 2KOH + 3O_2 + 2H_2O \ (H_2O_2 \text{ es reductor})$$

3. **El ácido nitroso y los nitritos**, al funcionar como reductores a costa del ion NO_2^-, se oxidan a ácido nítrico o a sus sales:

$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$$
$$= 5HNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Al actuar como oxidante el ion NO_2^- se reduce, habitualmente, a NO, y en las reacciones con reductores fuertes el número de valencia o de oxidación del nitrógeno es inferior

$$2NaNO_2 + 2NaI + 2H_2SO_4 = 2NO + I_2 + 2NaSO_4 + 2H_2O$$

Problemas

619. Basándose en la estructura electrónica de los átomos, señalar si pueden ser oxidantes: los átomos de sodio, los cationes de sodio, el oxígeno que tiene un número de valencia o de oxidación —2, el yodo con el número de valencia o de oxidación 0, los iones fluoruro, los cationes de hidrógeno, los iones nitrito, los iones hidruro.

620. ¿Cuáles de los iones enumerados pueden servir de reductores y cuáles no lo pueden y por qué motivo: Cu^{2+}, Sn^{2+}, Cl^-, VO_3^-, S^{2-}, Fe^{2+}, WO_4^{2-}, IO_3^-, Al^{3+}, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}?

621. ¿Cuáles de las sustancias enumeradas y a costa de cuáles elementos manifiestan, de ordinario, propiedades oxidantes, y cuáles manifiestan propiedades reductoras? Señalar aquellas entre dichas sustancias que poseen dualidad oxidante-reductora: H_2S, SO_2, CO, Zn, F_2, $NaNO_2$ $KMnO_4$, HOCl, H_2SbO_3.

622. Señalar en cuáles de las siguientes reacciones el peróxido de hidrógeno sirve de oxidante y en cuáles, de reductor:

a) $I_2 + H_2O_2 \rightarrow HIO_3 + H_2O$

b) $PbO_2 + H_2O_2 \rightarrow Pb(OH)_2 + O_2$

c) $KClO_3 + H_2O_2 \rightarrow KCl + O_2 + H_2O$

d) $KMnO_4 + H_2O_2 \rightarrow MnO_2 + KOH + O_2 + H_2O$

623. Señalar en qué de las reacciones insertadas la hidrazina N_2H_4 sirve de oxidante, y en qué, de reductor:

$$N_2H_4 + 4AgNO_3 + 4KOH = N_2 + 4Ag + 4KNO_3 + 4H_2O$$

$$N_2H_4 + Zn + 2KOH + 2H_2O = 2NH_3 + K_2[Zn(OH)_4]$$

¿Cómo varía en cada caso el número de valencia o de oxidación del nitrógeno?

3. Ajuste de las ecuaciones de oxidación-reducción

Al ajustar las ecuaciones que definen las reacciones de oxidación-reducción se recomienda atenerse al siguiente orden:

1. Establecer el esquema de la reacción señalando las sustancias iniciales y las que se forman, marcar los elementos que, como resultado de la reacción varían el número de valencia o de oxidación, hallar el oxidante y el reductor.

2. Mostrar los esquemas de las semirreacciones de oxidación y de reducción, señalando los iones y moléculas iniciales y los que se forman y que existen realmente en las condiciones de la reacción.

3. Igualar el numero de átomos de cada elemento en los miembros primero y segundo de las semirreacciones; en este caso conviene tener presente que en las disoluciones acuosas pueden participar en las reacciones las moléculas H_2O y los iones H^+ o bien OH^-.

4. Igualar el número total de cargas en ambos miembros de cada semirreacción; con este fin, añadir a los miembros primero y segundo de la semirreacción el número necesario de electrones.

5. Elegir los factores (los coeficientes principales) para las semirreacciones, de modo que el número de electrones perdidos durante la oxidación sea igual al número de electrones ganados durante la reducción.

6. Sumar las ecuaciones parciales de las semirreacciones) teniendo en cuenta los coeficientes principales hallados.

7. Poner convenientemente los coeficientes en la ecuación de la reacción.

Es necesario tener en cuenta que en las disoluciones acuosas la combinación del oxígeno presente en exceso y la agregación del oxígeno por el reductor se realizan de diferente manera en medios ácido, neutro a alcalino. En disoluciones ácidas el exceso de oxígeno se combina por los iones hidrógeno formándose moléculas de agua, mientras que en disoluciones neutras y alcalinas este proceso se lleva a cabo por las moléculas de agua formándose iones hidroxilo, por ejemplo:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \quad \text{(medio ácido)}$$
$$NO_3^- + 6H_2O + 8e^- = NH_3 + 9OH^- \quad \text{(medio neutro o alcalino)}$$

La agregación del oxígeno por el reductor en medios ácido y neutro se realiza a costa de moléculas de agua, formándose iones hidrógeno, y en medio alcalino, a costa de iones hidroxilo con la formación de moléculas de agua, por ejemplo:

$$I_2 + 6H_2O = 2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \quad \text{(medio ácido o neutro)}$$
$$CrO_2^- + 4OH^- = CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^- \quad \text{(medio alcalino)}$$

Ejemplo 1. Concluir la ecuación de la reacción de oxidación del sulfuro de hidrógeno tratándolo con agua de cloro. La reacción se desarrolla de acuerdo con el esquema:

$$H_2S + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HCl$$

Solución. En el curso de la reacción el número de valencia o de oxidación del cloro disminuye desde 0 hasta −1 (el cloro se reduce), y el del azufre aumenta desde −2 hasta +6(el azufre se oxida).

La ecuación parcial de reducción del cloro es:

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$$

Al ajustar la ecuación parcial de oxidación del azufre se parte del esquema: $H_2S \rightarrow SO_4^{2-}$. En el curso de este proceso el átomo de azufre se combina con cuatro átomos de oxígeno, y de fuente de éstos sirven cuatro moléculas de agua. En este caso se forman ocho iones H^+; además, dos iones H^+ se liberan de la molécula H_2S. Por consiguiente, en total se forman diez iones hidrógeno:

$$H_2S + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 10H^+$$

El primer miembro del esquema contiene tan sólo partículas no cargadas, mientras que la carga total de los iones en el segundo miembro del esquema es igual a +8. En consecuencia, como resultado de la oxidación se liberan ocho electrones:

$$H_2S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^-$$

Por cuanto la relación entre los números de electrones aceptados durante la reducción del cloro y cedidos durante la oxidación del azufre es igual a 1 : 4, al sumar las ecuaciones parciales de reducción y de oxidación, es necesario multiplicar por 4 la primera de éstas y por 1 la segunda:

$$\begin{array}{l|l} Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- & 4 \\ H_2S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- & 1 \\ \hline 4Cl_2 + H_2S + 4H_2O = 8Cl^- + SO_4^{2-} + 10H^+ & \end{array}$$

En forma molecular la ecuación obtenida tiene el siguiente aspecto:

$$4Cl_2 + H_2S + 4H_2O = 8HCl + H_2SO_4$$

A veces, en la composición del reductor entran dos elementos que se oxidan. Analicemos este caso en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 2. La oxidación del sulfuro de arsénico(III) con ácido nítrico concentrado se realiza de acuerdo con el esquema:

$$As_2S_3 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$$

Concluir la ecuación de la reacción.

Solución. En el curso de la reacción se oxidan tanto el arsénico, como el azufre: el número de valencia o de oxidación del arsénico se eleva desde +3 hasta +5, y el del azufre, desde −2 hasta +6. En este caso una molécula de As_2S_3 se transforma en dos iones AsO_4^{3-} y tres iones SO_4^{2-}:

$$As_2S_3 \rightarrow 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-}$$

De fuente de oxígeno necesario para que este proceso se desarrolle sirven en medio ácido las moléculas de agua. Para la formación de dos iones AsO_4^{3-} se requieren ocho moléculas de agua, y para la formación de tres iones SO_4^{2-} se necesitan otras doce moléculas. Por consiguiente, en total, en la semirreacción de oxidación participarán veinte moléculas de agua, con la particularidad de que se liberan cuarenta iones hidrógeno:

$$As_2S_3 + 20H_2O \rightarrow 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 40H^+$$

En el primer miembro del esquema faltan partículas cargadas, y la carga total de las partículas del segundo miembro es igual a +28; de este modo, durante la oxidación de una molécula de As_2S_3 se ceden 28 electrones. Definitivamente, obtenemos la ecuación parcial de oxidación en la siguiente forma:

$$As_2S_3 + 20H_2O = 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 40H^+ + 28e^-$$

Al ajustar la ecuación parcial de reducción del nitrógeno partimos del esquema: $NO_3^- \rightarrow NO$. En el curso de este proceso se liberan dos átomos de oxígeno los cuales, en medio ácido, se combinan en dos moléculas de agua por cuatro iones hidrógeno:

$$NO_3^- + 4H^+ \rightarrow NO + 2H_2O$$

La carga total de los iones en el primer miembro del esquema es igual a +3, mientras que el segundo miembro no contiene partículas cargadas. Por lo tanto, en el proceso de reducción toman parte tres electrones:

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + H_2O$$

La relación entre el número de electrones que participan en los procesos de oxidación y de reducción es igual a 28 : 3. Por esta razón, al sumar las ecuaciones parciales, multiplicamos la primera de éstas por 3 y la segun-

da por 28:

$$\begin{array}{l|l} As_2S_3 + 20H_2O = 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 40H^+ + 28e^- & 3 \\ NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O & 28 \end{array}$$

$$3As_2S_3 + 28NO_3^- + 112H^+ + 60H_2O = 6AsO_4^{3-} + 9SO_4^{2-} + 28NO + 120H^+ + 56H_2O$$

Después de reducir los términos semejantes en ambos miembros de la ecuación obtenemos

$$3As_2S_3 + 28NO_3^- + 4H_2O = 6AsO_4^{3-} + 9SO_4^{2-} + 28NO + 8H^+$$

o bien, en forma molecular:

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

En los casos en que la reacción de oxidación-reducción no se desarrolla en medio acuoso se recomienda no ajustar las ecuaciones parciales, sino limitarse a calcular el número de electrones que toman parte en la oxidación y en la reducción.

Ejemplo 3. Ajustar la ecuación de la reducción del óxido de hierro(III) con carbón. La reacción se desarrolla de acuerdo con el esquema:

$$Fe_2O_3 + C \rightarrow Fe + CO$$

Solución. El hierro se reduce disminuyendo el número de valencia o de oxidación desde +3 hasta 0; el carbono se oxida, y su número de oxidación aumenta desde 0 hasta +2. Compongamos los esquemas de estos procesos indicando el número de oxidación de los elementos con cifras romanas (a diferencia de las cargas de los iones)

$$\begin{array}{l|l} Fe^{+III} + 3e^- = Fe^0 & 2 \\ C^0 = C^{+II} + 2e^- & 3 \end{array}$$

La relación entre los números de electrones que participan en la reducción y en la oxidación es igual a 3 : 2. Por consiguiente, en la reacción, cada dos átomos de hierro se reducen empleando tres átomos de carbono. Definitivamente, obtenemos:

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$$

Problemas

624 Ajustar las ecuaciones parciales de oxidación y de reducción para las siguientes reacciones y determinar en qué casos el hidrógeno sirve de oxidante y en qué,

de reductor:

a) $2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$

b) $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

c) $2Na + 2H_2O = NaOH + H_2$

d) $BaH_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + 2H_2$

625. Ajustar las ecuaciones parciales para el oxidante o para el reductor teniendo en cuenta la acidez del medio:

a) medio ácido	b) medio neutro	c) medio alcalino
$NO_3^- \rightarrow NO_2$	$NO_2^- \rightarrow NO_3^-$	$CrO_2^- \rightarrow CrO_4^{2-}$
$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$	$MnO_4^- \rightarrow MnO_2$	$Al \rightarrow AlO_2^-$
$Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$	$SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$	$NO_3^- \rightarrow NH_3$

626. Concluir las ecuaciones de las reacciones

a) $Mn(OH)_2 + Cl_2 + KOH = MnO_2 +$

b) $MnO_2 + O_2 + KOH = K_2MnO_4 +$

c) $FeSO_4 + Br_2 + H_2SO_4 =$

d) $NaAsO_2 + I_2 + NaOH = Na_3AsO_4 +$

627. Concluir las ecuaciones de las reacciones en las cuales sirve de oxidante el ácido nítrico concentrado:

a) $C + HNO_3 \rightarrow CO_2 +$

b) $Sb + HNO_3 \rightarrow HSbO_3 +$

c) $Bi + HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 +$

d) $PbS + HNO_3 \rightarrow PbSO_4 + NO_2 +$

628. Concluir las ecuaciones de las reacciones en las cuales sirve de oxidante el ácido sulfúrico concentrado:

a) $HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 +$

b) $S + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 +$

c) $Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 +$

629. Concluir las ecuaciones de las reacciones:

a) $KI + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow I_2 +$

b) $KI + CuCl_2 \rightarrow CuCl +$

c) $SnCl_2 + HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 +$

630. Concluir las ecuaciones de las reacciones en las cuales el oxidante (o el reductor) se consume complementariamente para combinar los productos de la reacción:

a) $HBr + KMnO_4 \rightarrow MnBr_2 +$

b) $HCl + CrO_3 \rightarrow Cl_2 +$

c) NH_3 (exceso) $+ Br_2 \rightarrow N_2 +$

d) $Cu_2O + HNO_3 \rightarrow NO +$

631. Concluir las ecuaciones de las reacciones y escribir las ecuaciones iónicas:

a) $K_2S + K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow S +$

b) $NO_2 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow KNO_3 +$

c) $KI + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 +$

d) $Ni(OH)_2 + NaClO + H_2O \rightarrow Ni(OH)_3 +$

e) $Zn + H_3AsO_3 + H_2SO_4 \rightarrow AsH_3 +$

632. Concluir las ecuaciones de las reacciones y señalar qué papel desempeña, en cada caso concreto, el peróxido de hidrógeno:

a) $PbS + H_2O_2 \rightarrow$

b) $HOCl + H_2O_2 \rightarrow HCl +$

c) $KI + H_2O_2 \rightarrow$

d) $KMnO_4 + H_2O_2 \rightarrow MnO_2 +$

e) $I_2 + H_2O_2 \rightarrow HIO_3 +$

f) $PbO_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 +$

633. Concluir las ecuaciones de las reacciones. Prestar atención a la dualidad oxidante-reductora de los elementos que se tienen un número de oxidación intermedio:

a) $KI + KNO_2 + CH_3COOH \rightarrow NO +$

$KMnO_4 + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow KNO_3 +$

b) $H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 +$

$H_2SO_3 + H_2S \rightarrow S +$

c) $Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 +$

$Cl_2 + I_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 +$

634. Concluir las ecuaciones de autooxidación-reducción (desproporcionación):

a) $I_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(IO_3)_2 +$

b) $K_2SO_3 \rightarrow K_2S +$

c) $HClO_2 \rightarrow ClO_2 +$

d) $P_2O_3 + H_2O \rightarrow PH_3 +$

e) $P + KOH + H_2O \rightarrow KH_2PO_2 + PH_3$

f) $Te + KOH \rightarrow K_2TeO_3 +$

635. Concluir las ecuaciones de oxidación-reducción intramolecular. ¿Cuál de los átomos o iones desempeña, en cada caso, el papel de oxidante, y cuál, el de reductor?

a) $CuI_2 \rightarrow CuI + I_2$

b) $Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO + NO_2 +$

c) $KClO_3 \rightarrow KCl +$

d) $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 +$

e) $KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 +$

636. Concluir las ecuaciones de las reacciones teniendo en cuenta que el reductor contiene dos elementos oxidantes:

a) $Cu_2S + HNO_3$ (concentrado) $\rightarrow H_2SO_4 +$

b) $FeS_2 + O_2 \rightarrow$

c) $FeO \cdot Cr_2O_3 + K_2CO_3 + O_2 \rightarrow K_2CrO_4 + Fe_2O_3 +$

d) $FeSO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 +$

637. Concluir las ecuaciones de las reacciones y escribirlas en forma molecular:

a) $C_2O_4^{2-} + I_2 \rightarrow CO_2 +$

b) $BiO_3^- + Cr^{3+} + H^+ \rightarrow Bi^{3+} + Cr_2O_7^{2-} +$

c) $SeO_3^{2-} + I^- + H_2O \rightarrow Se +$

d) $IO_3^- + SO_2 + H_2O \rightarrow$

638. Concluir las ecuaciones de las reacciones y escribirlas en forma molecular:

a) $MnO_4^- + I^- + H_2O \rightarrow$

b) $HPO_3^{2-} + Hg^{2+} + H_2O \rightarrow Hg +$

c) $P + IO_3^- + OH^- \rightarrow$

d) $PCl_3 + ClO_3^- + H_2O \rightarrow$

e) $AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} +$

f) $Bi^{3+} + Br_2 + OH^- \rightarrow BiO_3^- +$

g) $Sb^{3+} + Zn + H^+ \rightarrow SbH_3 +$

639. Concluir las ecuaciones de las reacciones y escribir las ecuaciones iónicas:

a) $FeSO_4 + O_2 + H_2O \rightarrow$

b) $P + KMnO_4 + H_2O \rightarrow KH_2PO_4 + K_2HPO_4 +$

c) $Mn(NO_3)_2 + NaBiO_3 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 +$

d) $FeS_2 + HNO_3$ (concentrado) $\rightarrow H_2SO_4 +$

e) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 +$

640. Concluir las ecuaciones de las reacciones y escribir las ecuaciones iónicas:

a) $BiCl_3 + SnCl_2 + KOH \rightarrow Bi +$

b) $NaClO_3 + H_2S \rightarrow H_2SO_4 +$

c) $KCrO_2 + Br_2 + KOH \rightarrow$

d) $MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + H_2SO_4 \rightarrow HMnO_4 +$

4. Equivalentes químicos de los oxidantes y de los reductores

Como ya se ha señalado (véase el capítulo I) se denomina equivalente químico de una sustancia una cantidad tal de ésta que reacciona con un mol de átomos de hidrógeno. Si el hidrógeno actúa como reductor (o como oxidante), entonces, 1 mol de sus átomos libera (o acepta) 1 mol de electrones:

$$^1/_2H_2 = H^+ + e^- \qquad ^1/_2H_2 + e^- = H^-$$

Por esta razón, *se denomina equivalente químico del oxidante (del reductor) una cantidad tal de ésta que, al reducirse (al oxidarse) acepta (libera) 1 mol de electrones.*

En correspondencia con lo expuesto, *la masa equivalente del oxidante (del reductor) Eq es igual a su masa molar M dividida por el número de electrones n que acepta (libera) una molécula de oxidante (de reductor) en la reacción dada:*

$$Eq = M/n \text{ [g/mol]}$$

Por cuanto una misma sustancia en diferentes reacciones puede ceder o aceptar un número distinto de electrones, resulta que su masa equivalente también puede tener diferentes valores. Así, por ejemplo, el permanganato de potasio $KMnO_4$ ($M = 158{,}0$ g/mol), en dependencia de la acidez del medio se reduce de distinto modo. En medio ácido la reducción transcurre de acuerdo con la ecuación:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

Aquí $n = 5$, el equivalente químico de $KMnO_4$ es igual a 1/5 moles y su masa equivalente $Eq = 158{,}0/5 = 31{,}6$ g/mol.

En medios neutro y débilmente alcalino la ecuación parcial de reducción tiene la forma

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$$

de donde se infiere que $n = 3$, el equivalente químico de $KMnO_4$ es igual a 1/3 moles y $Eq = 158{,}0/3 = 52{,}7$ g/mol.

Finalmente, durante la reducción del $KMnO_4$ en medio fuertemente alcalino

$$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$$

$n = 1$, el equivalente químico de $KMnO_4$ es igual a 1 mol y $Eq = 158{,}0/1 = 158{,}0$ g/mol.

Ejemplo 1. Calcular el equivalente químico y la masa equivalente del sulfuro de hidrógeno si éste se oxida a ácido sulfúrico.

Solución. La ecuación del proceso de oxidación del

sulfuro de hidrógeno es:

$$H_2S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^-$$

Puesto que una molécula de H_2S, al oxidarse, cede 8 electrones, el equivalente químico del sulfuro de hidrógeno es igual a 1/8 moles y $Eq = 34{,}08/8 = 4{,}26$ g/mol.

Ejemplo 2. ¿Qué masa de oxalato de amonio $(NH_4)_2C_2O_4$ se puede oxidar tratándolo con 50 ml de una disolución 0,2 N de permanganato de potasio en medio ácido?

Solución. 1 l de disolución de permanganato de potasio contiene 0,2 equivalente químico de $KMnO_4$, y 50 ml de disolución, $0{,}2 \cdot 0{,}05 = 0{,}01$ equivalente químico. De conformidad con la ley de los equivalentes químicos, al reducirse esta cantidad de $KMnO_4$ se oxidará la misma cantidad del reductor. Hallemos la masa equivalente de $(NH_4)_2C_2O_4$. De la ecuación parcial de oxidación

$$C_2O_4^{2-} = 2CO_2 + 2e^-$$

se desprende que $Eq = M/n = 124{,}1/2 = 62{,}05$ g/mol. Por consiguiente, con la cantidad que se tiene de $KMnO_4$ pueden oxidarse $62{,}05 \cdot 0{,}01 = 0{,}62$ g de oxalato de amonio.

Problemas

641. Calcular la masa equivalente de H_2SO_4 en las siguientes reacciones:

a) $Zn + H_2SO_4$ (diluido) $= ZnSO_4 + H_2$

b) $2HBr + H_2SO_4$ (concentrado) $= Br_2 + SO_2 + 2H_2O$

c) $8HI + H_2SO_4$ (concentrado) $= 2I_2 + H_2S + 4H_2O$

642. Calcular las masas equivalentes de los siguientes reductores: el cloruro de estaño(II); el fósforo, si éste se oxida a H_3PO_4; el peróxido de hidrógeno que se oxida a oxígeno molecular.

643. ¿A qué son iguales el equivalente químico y la masa equivalente del perclorato de potasio $KClO_4$ si éste se reduce: a) a dióxido de cloro; b) a cloro libre; c) a ion cloruro?

644. ¿Cuántos equivalentes de KI son necesarios para la reducción, en medio ácido, de 1 mol: a) de $K_2Cr_2O_7$; b) de $KMnO_4$?

645. ¿Qué masa de sulfuro de hidrógeno se puede oxidar a azufre libre empleando un gramo de yodo?

646. ¿Qué masa de ácido oxálico $(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$ se puede oxidar, en medio ácido, tratándolo con 200 ml de una disolución 0,05 N de permanganato potásico?

647. Calcular la masa de yodo y el volumen del monóxido de nitrógeno medido en condiciones normales que se liberaron al añadir 30 ml de disolución 0,2 N de KNO_2 al exceso de la disolución acidulada de KI.

648. Hallar el volumen de una disolución 1 N de KIO_3 mediante el cual, en la reacción de oxidación-reducción, pueden sustituirse 100 ml de disolución al 10% (en masa) de la misma sal ($\rho = 1{,}052$ g/ml), si ésta se reduce a yodo libre.

649. Una placa de hierro está sumergida en la disolución de $CuSO_4$. Después de haber terminado la reacción la masa de la placa aumentó en 2 gramos. Hallar la masa del cobre que se separó de la disolución.

5. Fuentes químicas de energía eléctrica. Potenciales de electrodo

Si una reacción de oxidación-reducción se realiza de tal forma que los procesos de oxidación y de reducción estén separados espacialmente y se crea la posibilidad para la transición de los electrones del reductor al oxidante pasando por un conductor (circuito exterior), entonces, en el circuito exterior aparecerá un desplazamiento dirigido de electrones, o sea, aparecerá la corriente eléctrica. En este caso la energía de la reacción química de oxidación-reducción se transforma en energía eléctrica. Los dispositivos en que se efectúa esta transformación se conocen como fuentes químicas de energía eléctrica o *pilas galvánicas* (o voltaicas).

Cualquier pila galvánica consta de dos electrodos: metales sumergidos en disoluciones de electrólitos; los últimos se comunican, habitualmente, a través de un tabique poroso. El electrodo en que, en el curso de la reacción, se verifica el proceso de oxidación se denomina *ánodo*, y aquel en el cual se realiza la reducción lleva el nombre de *cátodo*.

En el esquema de la pila galvánica la línea divisoria entre el metal y la disolución se marca con raya vertical, y la divisoria entre las disoluciones de electrólitos, con raya vertical doble. Por ejemplo, el esquema de la pila galvánica cuyo funcionamiento se basa en la reacción

$$Zn + 2AgNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2Ag$$

se representa de la siguiente forma:

$$Zn \mid Zn(NO_3)_2 \parallel AgNO_3 \mid Ag$$

Este mismo esquema puede representarse en forma iónica:

$$Zn \mid Zn^{2+} \parallel Ag^+ \mid Ag$$

En el caso dado los electrodos metálicos participan directamente en la reacción que se verifica. En el ánodo el cinc se oxida

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

y en forma de iones se solubiliza, mientras que la plata se reduce en el cátodo

$$Ag^+ + e^- = Ag$$

y en forma de metal se deposita en el electrodo. Sumando las ecuaciones de los procesos que tienen lugar en los electrodos (teniendo en cuenta el número de electrones aceptados y cedidos), obtenemos la ecuación total de la reacción:

$$Zn + 2Ag^+ = Zn^{2+} + 2Ag$$

En otros casos el metal del electrodo, en el curso del proceso en el electrodo, no experimenta transformaciones, participando tan sólo en la transferencia de electrones desde la forma reducida de la sustancia a su forma oxidada. Así, por ejemplo, en la pila galvánica

$$Pt \mid Fe^{2+}, Fe^{3+} \parallel MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+ \mid Pt$$

el papel de electrodos inertes lo desempeña el platino. En el ánodo de platino se oxida el hierro(II)

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$$

y en el cátodo de platino se reduce el manganeso(VII):

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

Multiplicando la primera de estas ecuaciones por cinco y sumándola con la segunda, obtenemos la ecuación total de la reacción que se desarrolla:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

La tensión máxima de la pila galvánica que corresponde al transcurso reversible de la reacción que se desarrolla en la misma se denomina *fuerza electromotriz* E (f.e.m.) de la pila. Si la reacción se verifica en condiciones tipo, es decir, si todas las sustancias reaccionantes se encuentran en sus estados tipo, la f.e.m. que se observa en este caso se denomina *fuerza electromotriz normal* E° de la pila dada.

La f.e.m. de una pila galvánica puede representarse como diferencia de dos *potenciales de electrodo* φ cada uno de los cuales corresponde a la semirreacción que se desarrolla en uno de los electrodos. Así, por ejemplo, para la pila de cinc y plata examinada antes la f.e.m. se expresa por la diferencia

$$E = \varphi_{Ag} - \varphi_{Zn}$$

Aquí φ_{Ag} y φ_{Zn} son los potenciales que corresponden a los procesos de electrodo que tienen lugar en el electrodo de plata y en el de cinc, respectivamente.

Al calcular la fuerza electromotriz el potencial de electrodo menor (en sentido algebraico) se sustrae del mayor.

La dependencia del potencial de electrodo respecto a las concentraciones de las sustancias que intervienen en los procesos de electrodo y respecto a la temperatura se expresa por la ecuación de Nernst:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{2{,}3RT}{zF} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Aquí φ° es el potencial normal de electrodo; R, la constante universal de los gases; T, la temperatura absoluta; F, la constante de Faraday (96 500 C/mol); z, el número de electrones que participan en el proceso de electrodo; [Ox] y [Red], los productos de las concentraciones (actividades) de las sustancias que toman parte en la semirreacción correspondiente en forma oxidada (Ox) y reducida (Red).

Por ejemplo, para el proceso de electrodo $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$ se tiene: $z = 1$, $[Ox] = [Fe^{3+}]$, $[Red] = [Fe^{2+}]$.

Para la semirreacción $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$, $z = 5$, $[Ox] = [MnO_4^-][H^+]^8$, $[Red] = [Mn^{2+}]$*.

Cuando el proceso se realiza en condiciones tipo, la cocentración (actividad) de cada sustancia que participa en la reacción es igual a la unidad, de modo que el término logarítmico de la ecuación de Nernst se reduce a cero y, por lo tanto, $\varphi = \varphi^\circ$.

De este modo, *llámase potencial normal de electrodo el potencial del electrodo dado cuando las concentraciones (actividades) de todas las sustancias que participan en el proceso de electrodo son iguales a la unidad.*

Con arreglo a los ejemplos de procesos de electrodo analizados con anterioridad, la ecuación de Nernst, después de sustituir en ésta los valores de R, F y T, adquiere, para 25° C (298 K), la siguiente forma:

Electrodo	Proceso de electrodo	Ecuación de Nernst
Zn/Zn^{2+}	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn$	$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0{,}059}{2} \log[Zn^{2+}]$
Ag/Ag^+	$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$	$\varphi = \varphi^\circ + 0{,}059 \log[Ag^+]$

* En disoluciones diluidas la concentración del agua $[H_2O]$ puede considerarse una magnitud constante, incluyéndola en φ°.

Electrodo	Proceso de electrodo*	Ecuación de Nernst
$Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$	$\varphi = \varphi^\circ + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$
$Pt/MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$

* Las ecuaciones de los procesos de electrodo suelen escribirse en el sentido de la reducción (a excepción de los casos en que se analiza, especialmente, el proceso de oxidación).

En el último de los ejemplos aducidos, al igual que en otros casos cuando en el proceso de electrodo participa agua, el potencial de electrodo depende de la concentración de los iones H^+ (o bien, OH^-), es decir, del pH de la disolución.

Como electrodo de referencia cuyo potencial normal se considera igual a cero se toma el *electrodo normal de hidrógeno* en el cual se realiza el proceso $2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$ siendo la actividad (concentración) de los iones hidrógeno igual a la unidad (pH = 0) y la presión parcial del hidrógeno gaseoso igual a la presión atmosférica normal que, convencionalmente, se toma por unidad.

Si, manteniendo constante la presión parcial de H_2, se varía la concentración (actividad) de los iones H^+ en la disolución, el potencial del electrodo de hidrógeno cambiará y ya no será igual a cero; a la temperatura de 25°C su valor, como se infiere de la ecuación de Nernst, viene determinado por la expresión $\varphi = -0{,}059\ pa_{H^+}$
o, sin tomar en consideración el coeficiente de actividad,

$$\varphi = -0{,}059\ pH$$

En particular, en las disoluciones neutras (pH = 7) $\varphi = -0{,}059 \cdot 7 \approx -0{,}41$ V.

En la tabla 9 del Apéndice, para la serie de sistemas electroquímicos * se insertan los valores de los potenciales normales de electrodo φ° medidos en relación con el electrodo normal de hidrógeno. Cuanto menor (en sentido algebraico) es el valor de φ°, con tanta mayor fuerza vienen expresadas las propiedades reductoras del sistema electroquímico correspondiente; por el contrario, cuanto mayor es el valor de φ°, con tanto más fuertes propiedades oxidantes se caracteriza el sistema.

Supongamos que la pila galvánica consta de dos electrodos (1 y 2) cuyos potenciales son iguales a φ_1 y φ_2, con la particularidad de que $\varphi_1 > \varphi_2$. Esto significa que el electrodo

* Se entiende como *sistema electroquímico* el conjunto de sustancias que participan en el proceso electródico correspondiente

1 será el polo positivo, y el electrodo 2, el polo negativo de la pila cuya f.e.m. es igual a la diferencia $\varphi_1 - \varphi_2$. En el electrodo 1 se desarrollará la semirreacción de reducción (cátodo), y en el electrodo 2, la semirreacción de oxidación (ánodo).

Ejemplo 1. Una pila galvánica consta de cinc metálico sumergido en una disolución 0,1 M de nitrato de cinc, y de plomo metálico sumergido en una disolución 0,02 M de nitrato de plomo. Calcular la f.e.m. de la pila, escribir las ecuaciones de los procesos electródicos y componer el esquema de la pila.

Solución. Para determinar la f.e.m. de la pila es necesario calcular los potenciales de electrodo. Con este fin, en la tabla 9 del Apéndice hallamos los valores de los potenciales normales de electrodo de los sistemas Zn^{2+}/Zn (−0,76 V) y Pb^{2+}/Pb (−0,13 V) y, seguidamente, calculamos los valores de φ por la ecuación de Nernst:

$$\varphi_{Zn} = -0{,}76 + \frac{0{,}059}{2} \log 0{,}1 =$$

$$= -0{,}76 + 0{,}030\,(-1) = -0{,}79 \text{ V}$$

$$\varphi_{Pb} = -0{,}13 + \frac{0{,}059}{2} \log 0{,}02 =$$

$$= -0{,}13 + 0{,}030\,(-1{,}7) = -0{,}18 \text{ V}$$

Hallamos la f.e.m. de la pila:

$$E = \varphi_{Pb} - \varphi_{Zn} = -0{,}18 - (-0{,}79) = 0{,}61 \text{ V}$$

Puesto que $\varphi_{Pb} > \varphi_{Zn}$, en el electrodo de plomo tendrá lugar la reducción, o sea, éste servirá de cátodo:

$$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$$

En el electrodo de cinc se desarrollará el proceso de oxidación

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

o sea, este electrodo será ánodo.

El esquema de la pila galvánica examinada tiene la siguiente forma:

$$^{\ominus}Zn \mid Zn(NO_3)_2\ (0{,}1\ M) \parallel Pb(NO_3)_2\ (0{,}02\ M)\ Pb^{\oplus}$$

Ejemplo 2. Calcular el potencial del electrodo de plata en la disolución saturada de AgBr ($PS = 6 \cdot 10^{-13}$) que contiene, además, 0,1 mol/l de bromuro de potasio.

Solucion. Escribamos la ecuación de Nernst para el sistema Ag^+/Ag:

$$\varphi = \varphi^\circ + 0{,}059 \log [Ag^+]$$

El valor de φ° para este sistema constituye (la tabla 9 del Apéndice) 0,80 V. Por cuanto el bromuro de potasio puede considerarse completamente disociado, resulta que $[Br^-] = 0{,}1$ mol/l. De aquí hallamos la concentración de los iones plata:

$$[Ag^+] = \frac{PS_{AgBr}}{[Br^-]} = \frac{6 \cdot 10^{-13}}{0{,}1} = 6 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}.$$

Ahora sustituimos los valores de φ° y $[Ag^+]$ en la ecuación del potencial de electrodo:

$$\varphi = 0{,}80 + 0{,}059 \log (6 \cdot 10^{-12}) = 0{,}80 +$$
$$+ 0{,}059 (-12 + 0{,}78) = 0{,}80 + 0{,}059 (-11{,}22) =$$
$$= 0{,}80 - 0{,}66 = 0{,}14 \text{ V}$$

Ejemplo 3. Calcular la actividad de los iones H^+ en la disolución en la cual el potencial del electrodo de hidrógeno es igual a —82 mV.

Solución. A partir de la ecuación $\varphi = -0{,}059\ pa_{H^+}$ hallamos:

$$pa_{H^+} = -\frac{\varphi}{0{,}059} = \frac{0{,}082}{0{,}059} = 1{,}39$$

Por consiguiente

$$-\log a_{H^+} = 1{,}39; \quad \log a_{H^+} = -1{,}39 = \bar{2}{,}61;$$

$$a_{H^+} = 0{,}041 \text{ mol/l}$$

La pila galvánica puede formarse no sólo de distintos electrodos, sino también de iguales, sumergidos en disoluciones de un mismo electrólito que se diferencian únicamente por su concentración (pilas galvánicas *de concentración*). Al igual que en los casos analizados antes, la f.e.m. de una pila de este tipo es igual a la diferencia de potencial de los electrodos que la forman.

Ejemplo 4. Determinar la f.e.m. de una pila galvánica $Ag \mid AgNO_3$ (0,001 *M*) $\parallel AgNO_3$ (0,1 *M*) $\mid Ag$.

¿En qué dirección se desplazarán los electrones en el circuito exterior durante el trabajo de esta pila?

Solución. El potencial normal de electrodo del sistema Ag^+/Ag es igual a 0,80 V. Designando el potencial del electrodo izquierdo con φ_1 y del derecho con φ_2, hallamos:

$$\varphi_1 = 0{,}80 + 0{,}059 \log 0{,}001 = 0{,}80 + 0{,}059 (-3) =$$
$$= 0{,}62 \text{ V}$$

$$\varphi_2 = 0{,}80 + 0{,}059 \log 0{,}1 = 0{,}80 - 0{,}59 = 0{,}74 \text{ V}$$

Calculamos la f.e.m. de la pila:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = 0{,}74 - 0{,}62 = 0{,}12 \text{ V}$$

Por cuanto $\varphi_1 < \varphi_2$, el electrodo izquierdo servirá de polo negativo de la pila, y los electrones se desplazarán en el circuito exterior desde el electrodo izquierdo hacia el derecho.

Problemas *

650. Establecer los esquemas de dos pilas galvánicas en una de las cuales el cobre serviría de cátodo, y en la otra, de ánodo. Escribir las ecuaciones de las reacciones que se desarrollan durante el funcionamiento de estas pilas y calcular los valores de las f.e.m. normales.

651. ¿En qué dirección se desplazarán los electrones en el circuito exterior de las siguientes pilas galvánicas: a) $Mg \mid Mg^{2+} \parallel Pb^{2+} \mid Pb$; b) $Pb \mid Pb^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu$; c) $Cu \mid Cu^{2+} \parallel Ag^{+} \mid Ag$, si todas las disoluciones de electrólitos son unimolares? ¿Qué metal se disolverá en cada uno de estos casos?

652. Una pila galvánica consta de electrodo de plata sumergido en una disolución 1 *M* de $AgNO_3$ y de electrodo normal de hidrógeno. Escribir las ecuaciones de los procesos electródicos y de la reacción total que se desarrolla durante el funcionamiento de la pila. ¿A qué es igual su f.e.m.?

653. La f.e.m. de una pila galvánica que consta de electrodo normal de hidrógeno y de electrodo de plomo sumergido en una disolución 1 *M* de sal de plomo es igual a 126 mV. Al cerrar la pila, los electrones en el circuito exterior se desplazan del electrodo de plomo al electrodo de hidrógeno. ¿A qué es igual el potencial del electrodo de plomo? Mostrar el esquema de la pila ¿Qué procesos tienen lugar en sus electrodos?

654. Calcular los potenciales de electrodo del magnesio en una disolución de su sal para las concentraciones del ion Mg^{2+} iguales a 0,1; 0,01 y 0,001 mol/l.

655. Calcular el potencial del electrodo de hidrógeno sumergido: en agua pura; en una disolución con el pH = 3,5; en una disolución con el pH = 10,7.

656. El potencial del electrodo de hidrógeno en cierta disolución acuosa es igual a —118 mV. Calcular la actividad de los iones H^+ en esta disolución.

* Al resolver los problemas de este apartado, en los casos necesarios conviene utilizar la tabla de potenciales normales de electrodo (tabla 9 del Apéndice).

657. Calcular el potencial del electrodo de plomo en una disolución saturada de $PbBr_2$ si $[Br^-] = 1$ mol/l y $PS_{PbBr_2} = 9{,}1 \cdot 10^{-6}$.

658. La f.e.m. de la pila que consta de un electrodo de cobre y otro de plomo sumergidos en disoluciones 1 M de sales de estos metales es igual a 0,47 V. ¿Cambiará o no la f.e.m. si tomamos las disoluciones 0,001 M? Argumentar la respuesta.

659. ¿Es posible formar una pila galvánica en cuyo circuito exterior los electrones se desplazarían del electrodo con el potencial normal más positivo al electrodo con el potencial normal más negativo. Explicar la respuesta.

660. Una pila galvánica está formada de electrodo normal de cinc y de electrodo de cromo sumergido en una disolución que contiene iones Cr^{3+}. ¿Para cuál concentración de los iones Cr^{3+} la f.e.m. de esta pila será igual a cero?

661. ¿Qué procesos se verifican en los electrodos de la pila galvánica $Zn \mid Zn^{2+}\ (C_1) \parallel Zn^{2+}\ (C_2) \mid Zn$ $(C_1 < C_2)$? ¿En qué dirección se desplazan los electrones en el circuito exterior?

662. Una pila galvánica consta de electrodo normal de hidrógeno y electrodo de hidrógeno sumergido en una disolución cuyo pH = 12. ¿En qué electrodo el hidrógeno se oxidará durante el trabajo de la pila, y en qué se reducirá? Calcular la f.e.m. de la pila.

663. La f.e.m. de una pila galvánica formada de dos electrodos de hidrógeno es igual a 272 mV. ¿A qué es igual el pH de la disolución en que está sumergido el ánodo, si el cátodo está sumergido en una disolución con el pH = 3?

664. Existe un sistema de oxidación-reducción $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftarrows [FeCN)_6]^{4-}$. ¿Para qué relación de las concentraciones de las formas oxidada y reducida el potencial de este sistema será igual a 0,28 V?

665. ¿En qué casos el potencial de electrodo depende del pH de la disolución? ¿De qué modo variarán al crecer el pH los potenciales de electrodo de los siguientes sistemas electroquímicos: a) $CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^- \rightleftarrows CrO_2^- + 4OH^-$; b) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$; c) $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^{2+}$? Argumentar la respuesta.

Preguntas para autocontrol

666. ¿A qué es igual el potencial del electrodo de hidrógeno para el pH = 10: a) —0,59 V; b) —0,30 V; c) 0,30 V; d) 0,59 V?

667. ¿Cuánto variará el potencial del electrodo de cinc si la disolución de la sal cínquica en que éste está sumergido se diluye 10 veces: a) incrementará en 59 mV; b) disminuirá en 59 mV; c) incrementará en 30 mV; d) disminuirá en 30 mV?

668. Un electrodo de hidrógeno está sumergido en una disolución cuyo pH = 0. ¿Cuánto cambiará el potencial de este electrodo si la disolución se neutraliza hasta un pH = 7: a) incrementará en 59 mV; b) incrementará en 0,41 mV; c) disminuirá en 0,41 mV; d) disminuirá en 59 mV?

669. Se tiene una pila galvánica $Pb \mid Pb^{2+} \parallel Ag^{+} \mid Ag$. ¿Cómo cambiará su f.e.m. si en la disolución que contiene iones plomo se añade sulfuro de hidrógeno: a) aumentará; b) disminuirá; c) quedará sin variar?

670. ¿Por medio de qué de los métodos propuestos se puede aumentar la f.e.m. de la pila galvánica $Pt, H_2 \mid HCl\ (C_1) \parallel HCl\ (C_2) \mid H_2\ Pt$: a) disminuyendo la concentración de HCl junto al cátodo; b) disminuyendo la concentración de HCl junto al ánodo: c) aumentando la concentración de HCl junto al cátodo; d) aumentando la concentración de HCl junto al ánodo?

671. Una pila galvánica está formada de dos electrodos de hidrógeno uno de los cuales es normal. ¿En qué de las disoluciones enumeradas debe sumergirse el segundo electrodo para obtener la máxima f.e.m.: a) 0,1 *M* de HCl; b) 0,1 *M* de CH_3COOH; c) 0,1 *M* de H_3PO_4?

6. Dirección del desarrollo de las reacciones de oxidación-reducción

Durante el funcionamiento de una pila galvánica *el sistema electroquímico con el valor más alto del potencial de electrodo interviene como oxidante, y el con el valor más bajo, como reductor.*

Al igual que cualquier otro proceso espontáneo la reacción que transcurre en una pila galvánica viene acompañada de disminución de la energía de Gibbs. Pero esto significa que en el caso de interacción directa de las sustancias reaccionantes la reacción se desarrollará en el mismo sentido. De este modo, al comparar los potenciales de electrodo de los sistemas correspondientes, se puede determinar de antemano la dirección en que transcurre la reacción de oxidación-reducción.

Ejemplo 1. Establecer en qué dirección puede desarrollarse espontáneamente la reacción

$$2NaCl + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + Cl_2 + 2Na_2SO_4$$

Solución. La ecuación iónica de la reacción es:

$$2Cl^- + 2Fe^{3+} = 2Fe^{2+} + Cl_2$$

Escribamos los potenciales normales de electrodo de los sistemas electroquímicos que participan en la reacción (la tabla 9 del Apéndice):

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- \qquad \varphi_1^\circ = 1{,}36 \text{ V}$$
$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \qquad \varphi_2^\circ = 0{,}77 \text{ V}$$

Puesto que $\varphi_1^\circ > \varphi_2^\circ$, de oxidante servirá el cloro, y de reductor, el ion Fe^{2+}; la reacción que examinamos se verifica de derecha a izquierda.

En el último ejemplo los potenciales normales de electrodo de los sistemas electroquímicos que interaccionan se diferenciaban sustancialmente, de modo que la dirección del desarrollo de la reacción se determinaba unívocamente por los valores de φ° para cualesquiera concentraciones alcanzables en la práctica de las sustancias reaccionantes. Sin embargo, en los casos en que los valores comparados de φ° están cercanos, la dirección del desarrollo del proceso puede cambiar en dependencia de las concentraciones de los cuerpos reaccionantes.

Ejemplo 2. Determinar la dirección del desarrollo espontáneo posible de la reacción

$$2Hg + 2Ag^+ = 2Ag + Hg_2^{2+}$$

para las siguientes concentraciones (en mol/l) de los iones que participan en la reacción: a) $[Ag^+] = 10^{-4}$, $[Hg_2^{2+}] = 10^{-1}$; b) $[Ag^+] = 10^{-1}$, $[Hg_2^{2+}] = 10^{-4}$.

Solución. Escribamos los valores de los potenciales normales de electrodo de los sistemas electroquímicos reaccionantes:

$$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg \qquad \varphi_1^\circ = 0{,}79 \text{ V}$$
$$Ag^+ + e^- = Ag \qquad \varphi_2^\circ = 0{,}80 \text{ V}$$

Ahora calculemos los valores de los potenciales de electrodo para las concentraciones señaladas en los datos del problema:

a) $\varphi_1 = \varphi_1^\circ + \frac{0{,}059}{2} \log [Hg_2^{2+}] = 0{,}79 + 0{,}030 \log 10^{-1} =$

$= 0{,}79 - 0{,}03 = 0{,}76$ V

$\varphi_2 = \varphi_2^\circ + 0{,}059 \log [Ag^+] = 0{,}80 + 0{,}059 \log 10^{-4} =$

$= 0{,}80 - 0{,}24 = 0{,}56$ V

En el caso dado $\varphi_1 > \varphi_2$, y la reacción se desarrollará de derecha a izquierda.

b) $\varphi_1 = 0{,}79 + 0{,}030 \log 10^{-4} = 0{,}79 - 0{,}12 = 0{,}67$ V

$\varphi_2 = 0{,}80 + 0{,}059 \log 10^{-1} = 0{,}80 - 0{,}06 = 0{,}74$ V

Ahora $\varphi_1 < \varphi_2$, y la reacción transcurre de izquierda a derecha.

La f.e.m. normal E° de la pila galvánica está relacionada con la energía de Gibbs tipo ΔG° de la reacción que transcurre en la pila por medio de la expresión

$$zFE^\circ = -\Delta G^\circ$$

Aquí z es el número de electrones que participan en la reacción, y F, la constante de Faraday.

Por otra parte, ΔG° está relacionada con la constante de equilibrio K de la reacción por la ecuación (véase la pág. 101):

$$\Delta G^\circ = -2{,}3\, RT \log K$$

De las dos últimas ecuaciones se infiere:

$$zFE^\circ = 2{,}3RT \log K$$

Valiéndose de esta relación y basándose en el valor experimentalmente determinado de la f.e.m. normal se puede calcular la constante de equilibrio de la correspondiente reacción de oxidación-reducción.

Para 25°C (298 K) la última ecuación, después de sustituir en ésta los valores de R [8,31 J/(mol·K)] y de F (96 500 C/mol), se transforma a la siguiente forma:

$$\log K = zE^\circ / 0{,}059$$

Ejemplo 3.. Hallar a la temperatura de 25°C la constante de equilibrio de la reacción

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2Fe(NO_3)_2 = 2Hg + 2Fe(NO_3)_3$$

Solución. La ecuación iónica de la reacción es:

$$Hg_2^{2+} + 2Fe^{2+} = 2Hg + 2Fe^{3+}$$

En la reacción participan dos sistemas electroquímicos:

$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg \quad \varphi_1^\circ = 0{,}79$ V

$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad \varphi_2^\circ = 0{,}77$ V

Hallamos el valor de la f.e.m. normal de la pila examinada:

$$E^\circ = \varphi_1^\circ - \varphi_2^\circ = 0{,}79 - 0{,}77 = 0{,}02 \text{ V}$$

Ahora calculamos la constante de equilibrio de la reacción:

$$\log K = \frac{zE^\circ}{0{,}059} = \frac{2 \cdot 0{,}02}{0{,}059} = 0{,}678; \quad K = 4{,}76$$

Problemas *

672. Señalar en qué dirección pueden desarrollarse espontáneamente las siguientes reacciones:

a) $H_2O_2 + HOCl = HCl + O_2 + H_2O$

b) $2HIO_3 + 5H_2O_2 = I_2 + 5O_2 + 6H_2O$

c) $I_2 + 5H_2O_2 = 2HIO_3 + 4H_2O$

673. ¿Cuáles de las reacciones insertadas a continuación pueden desarrollarse espontáneamente?

a) $H_3PO_4 + 2HI = H_3PO_3 + I_2 + H_2O$

b) $H_3PO_3 + SnCl_2 + H_2O = 2HCl + Sn + H_3PO_4$

c) $H_3PO_3 + 2AgNO_3 + H_2O = 2Ag + 2HNO_3 + H_3PO_4$

d) $H_3PO_3 + Pb(NO_3)_2 + H_2O = Pb + 2HNO_3 + H_3PO_4$

674. ¿Es posible, en la disolución acuosa, reducir la sal de hierro(III) a sal de hierro(II): a) con bromuro de potasio; b) con yoduro de potasio?

675. Valiéndose de la tabla de potenciales normales de electrodo, calcular las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones:

a) $Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$

b) $Sn + Pb(CH_3COO)_2 = Sn(CH_3COO)_2 + Pb$

676. ¿Puede el cadmio metálico desplazar prácticamente por completo el cobre a partir de la disolución de una sal de este último elemento?

677. ¿Es posible reducir el estaño(IV) a estaño(II) por medio de las siguientes reacciones?

a) $SnCl_4 + 2KI = SnCl_2 + I_2 + 2KCl$

b) $SnCl_4 + H_2S = SnCl_2 + S + 2HCl$

Argumentar la respuesta calculando las constantes de equilibrio de las reacciones.

Preguntas para autocontrol

678. ¿Qué sucederá al mezclar las disoluciones de las sales de Fe^{2+} y de Co^{3+}: a) Fe^{2+} se reducirá a hierro libre; b) Fe^{2+} se oxidará a Fe^{3+}; c) la reacción no tendrá lugar?

* Al resolver los problemas de este apartado es necesario utilizar los valores de los potenciales normales de electrodo (la tabla 9 del Apéndice).

679. ¿Entre cuáles de las sustancias tomadas por pares (metal + disolución acuosa de electrólito) y enumeradas a continuación tendrá lugar la reacción de sustitución: a) Fe + HCl; b) Ag + $Cu(NO_3)_2$; c) Cu + HCl; d) Zn + + $MgSO_4$; e) Mg + $NiCl_2$?

680. La disolución acuosa de H_2S posee propiedades reductoras. ¿Cuáles de los iones enumerados a continuación se pueden reducir con esta disolución: a) Fe^{3+} a Fe^{2+}; b) Cu^{2+} a Cu^{+}; c) Sn^{4+} a Sn^{2+}?

681. El agua de bromo (disolución de bromo en agua) es un oxidante de frecuente uso en la práctica de laboratorio. ¿Cuáles de los iones enumerados a continuación se pueden oxidar con agua de bromo: a) Fe^{2+} a Fe^{3+}; b) Cu^{+} a Cu^{2+}; c) Mn^{2+} a MnO_4^-; d) Sn^{2+} a Sn^{4+}?

682. La disolución de sulfato de cobre(II) se trata con cloruro de potasio o con yoduro de potasio. ¿En qué casos el cobre(II) se reducirá a cobre(I): a) en ambos casos; b) al reaccionar con KCl; c) al reaccionar con KI; d) en ninguno de los casos?

683. ¿Cuáles de las reacciones insertadas a continuación pueden desarrollarse espontáneamente al tratar la plata con la disolución acuosa de permanganato de potasio?

a) $MnO_4^- + Ag = MnO_4^{3-} + Ag^+$

b) $MnO_4^- + 3Ag + 2H_2O = MnO_2 + 3Ag^+ + 4OH^-$

c) $MnO_4^- + 8H^+ + 5Ag = Mn^{2+} + 5Ag^+ + 4H_2O$

684. ¿Cuáles de las reacciones citadas a continuación pueden desarrollarse espontáneamente en la disolución acuosa neutra?

a) $MnO_4^- + Cl^- \rightarrow MnO_2 + Cl_2$

b) $MnO_4^- + Br^- \rightarrow MnO_2 + Br_2$

c) $MnO_4^- + I^- \rightarrow MnO_2 + I_2$

685. En una disolución acuosa $[Hg^{2+}] = 0{,}01$ mol/l, $[Fe^{3+}] = 0{,}01$ mol/l y $[Fe^{2+}] = 0{,}001$ mol/l. ¿Cuál de las reacciones mencionadas a continuación se realizará?

a) $2FeCl_2 + Hg = 2FeCl_3 + HgCl_2$

b) $HgCl_2 + 2FeCl_2 = Hg + 2FeCl_3$

7. Electrólisis

Lleva el nombre de *electrólisis* el conjunto de procesos que tienen lugar al pasar la corriente eléctrica continua a través de un sistema formado por dos electrodos y masa fundida o disolución de un electrólito.

Al igual que en una pila galvánica, el electrodo en que durante la electrólisis tiene lugar la reducción se denomina *cátodo*, y el electrodo en que se lleva a cabo el proceso de oxidación se llama *ánodo*.

Si el sistema en que se efectúa la electrólisis contiene diferentes oxidantes, en el cátodo se reducirá el más activo, es decir, la forma oxidada de aquel sistema electroquímico al que corresponde el máximo valor del potencial de electrodo. Así, por ejemplo, durante la electrólisis de la disolución acuosa ácida de una sal de níquel para las concentraciones (o, más exactamente, actividades) tipo de los iones H^+ y Ni^{2+} ($[H^+] = [Ni^{2+}] = 1$ mol/l) es posible la reducción tanto del ion níquel

$$Ni^{2+} + 2e^- = Ni \qquad \varphi_1 = -0{,}25 \text{ V}$$

como del ion hidrógeno

$$2H^+ + 2e^- = H_2 \qquad \varphi_2 = 0$$

Pero, por cuanto $\varphi_1 < \varphi_2$, en estas condiciones en el cátodo se desprenderá precisamente hidrógeno.

Otro será el proceso en el cátodo durante la electrólisis de la disolución acuosa neutra ($[H^+] = 10^{-7}$ mol/l) de una sal de níquel. Aquí el potencial del electrodo de hidrógeno $\varphi_2 = 0{,}41$ V (véase la pág. 183). En este caso, para la concentración anterior del ion níquel (1 mol/l) $\varphi_1 > \varphi_2$, y en el cátodo se depositará níquel.

Como demuestra el ejemplo examinado, durante la electrólisis de las disoluciones acuosas de sales cuya reacción es próxima a la neutra, en el cátodo se reducen aquellos metales cuyos potenciales de electrodo son mucho más positivos que $-0{,}41$ V. Si el potencial del metal es mucho más negativo que $-0{,}41$ V, entonces, en el cátodo se desprenderá hidrógeno *. Para los valores del potencial de electrodo del metal próximos a $-0{,}41$ V, en dependencia de la concentración de la sal del metal y de las condiciones de la electrólisis, es posible tanto la reducción del metal, como la liberación del hidrógeno (o los dos procesos juntos).

Análogamente, cuando en el sistema que se somete a la electrólisis se dan varios reductores en el ánodo se oxidará el más activo entre éstos, es decir, la forma reducida de aquel sistema electroquímico que se caracteriza por el valor mínimo del potencial de electrodo. Así, durante la electrólisis de la

* Téngase en cuenta que durante la electrólisis de disoluciones neutras o alcalinas el desprendimiento del hidrógeno en el cátodo se realiza como resultado de la reducción electroquímica del agua: $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$.

disolución acuosa del sulfato de cobre con electrodos inertes (por ejemplo, de carbón) en el ánodo puede oxidarse tanto el ion sulfato:

$$2SO_4^{2-} = S_2O_8^{2-} + 2e^- \quad \varphi_1^\circ = 2{,}01 \text{ V}$$

como el agua *:

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad \varphi_2^\circ = 1{,}23 \text{ V}$$

Puesto que $\varphi_2^\circ \ll \varphi_1^\circ$, en el caso dado tendrá lugar el segundo de los posibles procesos, y en el ánodo se desprenderá oxígeno. Sin embargo, al sustituir el electrodo inerte por el de cobre, se hace posible el transcurso de otro proceso de oxidación, —disolución anódica del cobre:

$$Cu = Cu^{2+} + 2e^- \quad \varphi_3^\circ = 0{,}34 \text{ V}$$

Este proceso viene caracterizado por un valor más bajo del potencial de electrodo que los demás posibles procesos anódicos ($\varphi_3^\circ \ll \varphi_1^\circ$ y $\varphi_3^\circ \ll \varphi_2^\circ$). Debido a ello, en las condiciones señaladas, en el ánodo tendrá lugar precisamente la oxidación del cobre.

Durante la electrólisis de las disoluciones acuosas de nitratos, percloratos y fosfatos, al igual que en el caso de sulfatos, en el ánodo inerte, de ordinario, tiene lugar la oxidación del agua con la formación de oxígeno libre. Sin embargo, algunos otros aniones que contienen oxígeno, durante la electrólisis de las disoluciones acuosas de sus sales, pueden experimentar oxidación anódica. Pueden servir de ejemplo los procesos que transcurren en el ánodo inerte durante la electrólisis de las sales de algunos ácidos de cloro en medio alcalino:

$$OCl^- + 4OH^- = ClO_3^- + 2H_2O + 4e^- \quad \varphi^\circ = 0{,}50 \text{ V}$$
$$ClO_3^- + 2OH^- = ClO_4^- + H_2O + 2e^- \quad \varphi^\circ = 1{,}19 \text{ V}$$

Cuando se someten a la electrólisis las disoluciones acuosas de cloruros, en el ánodo inerte es posible el desarrollo de dos procesos:

$$2Cl^- = Cl_2 + 2e^- \quad \varphi_1^\circ = 1{,}36 \text{ V}$$
$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad \varphi_2^\circ = 1{,}23 \text{ V}$$

Aunque en este caso $\varphi_1^\circ > \varphi_2^\circ$, sin embargo, se realiza precisamente el primer proceso (oxidación del ion cloruro). Este hecho está relacionado con una considerable sobretensión del segundo proceso: el material del ánodo ejerce una acción inhibidora sobre el desarrollo de éste.

* En disoluciones alcalinas el desprendimiento del oxígeno en el ánodo es resultado del proceso $4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e^-$.

Ejemplo 1. Escribir las ecuaciones de los procesos que se desarrollan durante la electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de sodio con un ánodo inerte.

Solución. El potencial normal de electrodo del sistema $Na^+ + e^- = Na$ (−2,71 V) es mucho más negativo que el potencial del electrodo de hidrógeno en medio acuoso neutro (−0,41 V). Por esta causa, en el cátodo tendrá lugar la reducción electroquímica del agua acompañada de desprendimiento del hidrógeno

$$2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-$$

y los iones Na^+ que migran hacia el cátodo se acumularán en la parte de la disolución adjunta a éste (espacio catódico).

En el ánodo tendrá lugar la oxidación electroquímica del agua que da lugar al desprendimiento del oxígeno

$$2H_2O = O_2\uparrow + 4H^+ + 4e^-$$

puesto que el potencial normal de electrodo (1,23 V) que corresponde a este sistema es mucho más bajo que el (2,01 V) que caracteriza el sistema $2SO_4^{2-} = S_2O_8^{2-} + 2e^-$. Los iones SO_4^{2-} que durante la electrólisis se mueven hacia el ánodo se acumularán en el espacio anódico.

Al multiplicar la ecuación del proceso catódico por dos y sumarla con la ecuación del proceso anódico, obtenemos la ecuación total del proceso de electrólisis:

$$6H_2O = \underbrace{2H_2\uparrow + 4OH^-}_{\text{(junto al cátodo)}} + \underbrace{O_2\uparrow + 4H^+}_{\text{(junto al ánodo)}}$$

Tomando en consideración el hecho de que, simultáneamente, tiene lugar la acumulación de los iones Na^+ en el espacio catódico y la de los iones SO_4^{2-} en el espacio anódico, la ecuación total del proceso puede representarse en la siguiente forma:

$$6H_2O + 2Na_2SO_4 = \underbrace{2H_2\uparrow + 4Na^+ + 4OH^-}_{\text{(junto al cátodo)}} + \underbrace{O_2\uparrow + 4H^+ + 2SO_4^{2-}}_{\text{(junto al ánodo)}}$$

De este modo, simultáneamente con el desprendimiento del hidrógeno y del oxígeno se forman el hidróxido de sodio (en el espacio catódico) y el ácido sulfúrico (en el espacio anódico).

La característica cuantitativa de los procesos de electrólisis se determina por las leyes establecidas por Faraday. Se puede dar a éstas la siguiente formulación general (**la ley de Faraday**): *la masa del electrólito que se sometió a la transformación durante la electrólisis, así como las masas de las sustancias que se forman en los electrodos son directamente proporcionales a la cantidad de electricidad que pasó a través de la disolución o la masa fundida de electrólito, así como a las masas equivalentes de las sustancias correspondientes.*

La ley de Faraday se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$m = Eq It/F$$

Aquí m es la masa de la sustancia formada o sometida a la transformación; Eq, su masa equivalente; I, la intensidad de la corriente; t, el tiempo, y F, la constante de Faraday (96 500 C/mol), es decir, la cantidad de electricidad necesaria para realizar la transformación electroquímica de un equivalente químico de sustancia.

Ejemplo 2. La corriente de 2,5 A de intensidad, al pasar a través de una disolución de electrólito hace separarse de la misma, en 30 min, 2,77 g de metal. Hallar la masa equivalente del metal.

Solución. Resolvamos la ecuación de la ley de Faraday respecto a la masa equivalente del metal y sustituyamos en ésta los datos del problema ($m = 2{,}77$ g, $I = 2{,}5$ A, $t = 30$ min $= 1800$ s):

$$Eq = mF/(It) = 2{,}77 \cdot 96\,500/(2{,}5 \cdot 1800) = 59{,}4 \text{ g/mol}$$

Ejemplo 3. Una corriente de 6 A de intensidad durante 1,5 h hizo pasar a través de una disolución acuosa de ácido sulfúrico. Calcular la masa del agua descompuesta y el volumen del oxígeno e hidrógeno desprendidos (las condiciones son normales).

Solución. Hallamos la masa del agua descompuesta a partir de la ley de Faraday, teniendo en cuenta que 1,5 h = 5400 s y $Eq_{H_2O} = 9$ g/mol:

$$m_{H_2O} = Eq\,It/F = 9 \cdot 6 \cdot 5400/96\,500 = 3{,}02 \text{ g}$$

Al calcular los volúmenes de los gases desprendidos representemos la ley de Faraday en la siguiente forma:

$$V = V_{eq} It/F$$

Aquí V es el volumen del gas desprendido, l; y V_{eq}, su volumen equivalente, l/mol.

Por cuanto en las condiciones normales el volumen equivalente del hidrógeno es igual a 11,2 l/mol, y el del oxígeno, 5,6 l/mol, obtenemos:

$$V_{H_2} = \frac{11{,}2 \cdot 6 \cdot 5400}{96\,500} = 3{,}76 \text{ l};$$

$$V_{O_2} = \frac{5{,}6 \cdot 6 \cdot 5400}{96\,500} = 1{,}88 \text{ l}$$

Problemas *

686. Ajustar las ecuaciones de los procesos que transcurren durante la electrólisis de las masas fundidas de NaOH y de $NiCl_2$ con los electrodos inertes.

687. Establecer los esquemas de electrólisis de las disoluciones acuosas de H_2SO_4, $CuCl_2$ y $Pb(NO_3)_2$ con los electrodos de platino.

688. Escribir las ecuaciones de los procesos electródicos que tienen lugar durante la electrólisis de las disoluciones acuosas de $BaCl_2$ y $Pb(NO_3)_2$ con los electrodos de carbón.

689. Escribir las ecuaciones de los procesos electródicos que se operan durante la electrólisis de las disoluciones acuosas de $FeCl_3$ y de $Ca(NO_3)_2$ con el ánodo inerte.

690. Componer los esquemas de electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de cinc si: a) el ánodo es de cinc; b) el ánodo es de carbón.

691. Establecer los esquemas de electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de cobre si: a) el ánodo es de cobre; b) el ánodo es de carbón.

692. ¿En qué orden se depositarán los metales durante la electrólisis de una disolución que contiene iguales concentraciones de sulfatos de níquel, de plata y de cobre?

693. Una disolución contiene iguales concentraciones de iones Fe^{2+}, Ag^{+}, Bi^{3+} y Pb^{2+}. ¿En qué orden se separarán estos iones durante la electrólisis, si la tensión es suficiente para depositar cualquier metal?

694. Componer el esquema de los procesos que se operan en los electrodos de cobre durante la electrólisis de una disolución acuosa de KNO_3.

695. Se da una disolución que contiene KCl y $Cu(NO_3)_2$. Proponer el procedimiento más sencillo para obtener KNO_3 prácticamente puro.

* Al resolver los problemas de este apartado, en los casos necesarios conviene utilizar los valores de los potenciales normales de electrodo (la tabla 9 del Apéndice).

696. En la serie electromotriz el níquel se encuentra ante el hidrógeno. Explicar por qué es posible la separación electrolítica del níquel a partir de las disoluciones acuosas de sus sales.

697. El cobre bruto contiene impurezas de plata y de cinc. ¿Qué ocurrirá a estas impurezas durante la refinación electrolítica del cobre?

698. Durante la electrólisis de las disoluciones de $CuCl_2$ en el ánodo se desprendieron 560 ml de gas (las condiciones son normales). Hallar la masa del cobre depositado en el cátodo.

699. Calcular la masa de la plata que se depositó en el cátodo al dejar pasar, durante 30 min, una corriente de 6 A de intensidad a través de la disolución de nitrato de plata.

700. ¿Cuánto tiempo se necesitará para la completa descomposición de 2 moles de agua con una corriente de 2 A de intensidad?

701. ¿Cómo obtener electrolíticamente LiOH a partir de una sal de litio? ¿Qué cantidad de electricidad se necesita para obtener 1 t de LiOH? Componer los esquemas de los procesos electródicos.

702. Hallar el volumen de oxígeno (las condiciones son normales) que se desprenderá al dejar pasar durante 30 min una corriente de 6 A de intensidad a través de una disolución acuosa de KOH.

703. Hallar el volumen de hidrógeno (las condiciones son normales) que se desprenderá al dejar pasar durante 1 h una corriente de 3 A de intensidad a través de una disolución acuosa de H_2SO_4.

704. ¿Qué cantidad de electricidad se necesitará para desprender de la disolución a) 2 g de hidrógeno; b) 2 g de oxígeno?

705. Al realizar la electrólisis de una disolución acuosa de $Cr_2(SO_4)_3$ empleando la corriente de 2 A de intensidad la masa del cátodo aumentó en 8 g. ¿Durante cuánto tiempo se efectuó la electrólisis?

706. Durante la electrólisis de una disolución acuosa de $SnCl_2$ en el ánodo se desprendieron 4,48 l de cloro (las condiciones son normales). Hallar la masa del estaño depositado en el cátodo.

707. En 10 min la corriente de 5 A de intensidad hizo depositarse a partir de una disolución de sal de platino 1,517 g de este metal. Determinar la masa equivalente del platino.

708. ¿A qué es igual la masa equivalente del cadmio si para separar 1 g de potasio a partir de la disolución de su

sal es necesario dejar pasar a través de la disolución 1717 C de electricidad?

709. Al pasar a través de la disolución de una sal de un metal trivalente, durante 30 min, una corriente de 1,5 A de intensidad, en el cátodo se depositaron 1,071 g de metal. Calcular la masa atómica de este metal.

Preguntas para autocontrol

710. ¿Qué proceso tiene lugar durante la electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de estaño(II) en un ánodo de estaño: a) $Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$; b) $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$; c) $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$?

711. Durante la electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de níquel (II) en el ánodo tiene lugar el proceso: $2H_2O = 2O_2 + 4H^+ + 4e^-$. ¿De qué material está hecho el ánodo: a) de níquel; b) de cobre; c) de oro?

712. Durante la electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de potasio el valor del pH de la disolución en el espacio junto a los electrodos incrementó. ¿A qué polo de la fuente de corriente está conectado el electrodo: a) al positivo; b) al negativo?

713. Durante la electrólisis de la disolución acuosa de una sal el valor del pH en el espacio junto a uno de los electrodos aumentó. ¿La disolución de qué sal se sometió a la hidrólisis: a) KCl; b) $CuCl_2$; c) $Cu(NO_3)_2$?

714. Durante la electrólisis de una disolución acuosa de NaOH en el ánodo se desprendieron 2,8 l de oxígeno (las condiciones son normales). ¿Qué cantidad de hidrógeno se desprendió en el cátodo: a) 2,8 l; b) 5,6 l; c) 11,2 l; d) 22,4 l?

715. Durante la electrólisis de una disolución de cloruro de cobre(II) la masa del cátodo aumentó en 3,2 g. ¿Qué acontecimientos tuvieron lugar en este caso en el ánodo de cobre: a) se desprendieron 0,112 l de Cl_2; b) se desprendieron 0,56 l de O_2; c) se solubilizaron 0,1 mol de Cu^{2+}; d) se solubilizaron 0,05 moles de Cu^{2+}?

9. Compuestos complejos

1. Determinación de la composición del ion complejo

Se denominan *compuestos complejos* determinados compuestos químicos formados por unión de diferentes componentes y que representan en sí iones o moléculas susceptibles de existir tanto en estado cristalino, como en estado disuelto.

En la molécula del compuesto complejo uno de los átomos, habitualmente, el cargado positivamente, ocupa la posición central y lleva el nombre de *átomo central (o formador del complejo)*. En la proximidad inmediata a éste están dispuestos (*coordinados*) iones de cargas opuestas o moléculas neutras llamados *ligandos*. El átomo central y los ligandos forman la *esfera interna* del compuesto complejo. El número total de enlaces σ formados por el átomo central con los ligandos se denomina *número* (índice) *de coordinación* del ion central. Por el número de enlaces σ que los ligandos forman con el átomo central éstos se clasifican en ligandos *mono*, *bi* y más *dentados*.

Fuera de los límites de la esfera interna del compuesto complejo se encuentra su *esfera externa* que contiene iones cargados positivamente (si la esfera interna del compuesto complejo está cargada negativamente), o bien iones de carga negativa (si el ion complejo está cargado positivamente); en el caso en que la esfera interna no está cargada la esfera externa falta.

Los iones que se encuentran en la esfera externa están ligados con el ion complejo principalmente por las fuerzas de interacción electrostática, y en las disoluciones se separan con facilidad a semejanza de los iones de electrólitos fuertes. Los ligandos que se encuentran en la esfera interna del complejo están unidos con el átomo central por medio de enlaces covalentes, y su disociación en la disolución se realiza, como regla, en un grado insignificante. Debido a ello, valiéndose de reacciones químicas cualitativas se identifican, de ordinario, sólo los iones de la esfera externa. En las fórmulas de los compuestos complejos la esfera interna se separa de la externa mediante corchetes.

Ejemplo 1. El nitrato de plata precipita de la disolución de la sal compleja $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ tan sólo 2/3 de cloro contenido en ésta. En la disolución de la sal no se identificaron iones cobalto ni amoníaco libre. La medición de la conductividad eléctrica de la disolución demuestra que la sal se disocia en tres iones. ¿Cuál es la estructura coordinada de este compuesto? Escribir la ecuación de disociación de la sal compleja.

Solución. La ausencia de iones Co^{3+} y de amoníaco libre en la disolución de la sal mencionada significa que estos componentes entran en la esfera interna del compuesto complejo. Además, en la esfera interna entra un ion cloruro no precipitado por $AgNO_3$. Por consiguiente, la composición de la esfera interna corresponde a la fórmula $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$. En la esfera externa se encuentran dos iones cloruro que compensan la carga de la esfera

interna del complejo: $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. La disociación de la sal compleja en la disolución se realiza según el esquema

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 = [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + 2Cl^-$$

lo que concuerda con los datos referentes a la conductividad eléctrica.

Al calcular la carga del ion complejo se debe partir del hecho de que esta carga es igual a la suma algebraica de las cargas del átomo central y de los ligandos; en este caso, además, la carga del átomo central se toma igual a su número de oxidación.

Ejemplo 2. Calcular las cargas de los siguientes iones complejos formados por el cromo(III): a) $[Cr(H_2O)_6Cl]$; b) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]$; c) $[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$.

Solución. La carga del ion cromo(III) se toma igual a $+3$, la carga de la molécula de agua es igual a cero y las cargas de los iones cloruro y oxalato son iguales a -1 y -2, respectivamente. Escribamos las sumas algebraicas de las cargas para cada uno de los compuestos mencionados: a) $+3 + (-1) = +2$; b) $+3 + 2(-1) = +1$; c) $+3 + 2(-2) = -1$.

Problemas

716. El nitrato de plata deposita a partir de la disolución de la sal compleja $PtCl_4 \cdot 6NH_3$ todo el cloro en forma de cloruro de plata, mientras que cuando se trata de la disolución de sal $PtCl_4 \cdot 3NH_3$ precipita tan sólo 1/4 parte del cloro que entra en su composición. Escribir las fórmulas de coordinación de estas sales y determinar el número de coordinación del platino en cada una de éstas.

717. Se conocen dos sales complejas del cobalto que corresponden a una misma fórmula empírica $CoBrSO_4 \cdot 5NH_3$. La diferencia entre éstas se manifiesta en que la disolución de una sal forma precipitado con $BaCl_2$ y no lo forma con $AgNO_3$, mientras que la disolución de otra, por el contrario, forma precipitado con $AgNO_3$ y no lo forma con $BaCl_2$. Escribir las fórmulas de coordinación de las dos sales y las ecuaciones de su disociación en iones.

718. A la disolución que había contenido 0,2335 g de sal compleja $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ añadieron en cantidad suficiente la disolución de $AgNO_3$. La masa de AgCl precipitado fue de 0,1435 g. Determinar la fórmula de coordinación de la sal.

719. La fórmula empírica de una sal es $CrCl_3 \cdot 5H_2O$. Partiendo de que el número de coordinación del cromo es 6, calcular qué volumen de una disolución 0,1 N de $AgNO_3$ se necesitará para precipitar el cloro combinado en la esfera externa el cual se contiene en 200 ml de una disolución 0,01 *M* de sal compleja; se considera que toda el agua que entra en la composición de la sal está combinada en la esfera interna.

720. Escribir las ecuaciones moleculares e iónicas de las reacciones de intercambio que se desarrollan entre los siguientes compuestos: a) $K_4[Fe(CN)_6]$ y $CuSO_4$; b) $Na_3[Co(CN)_6]$ y $FeSO_4$; c) $K_3[Fe(CN)_6]$ y $AgNO_3$, teniendo en cuenta que las sales complejas que se forman son insolubles en agua.

721. Hallar las cargas de las partículas complejas y señalar entre éstas cationes, aniones y no electrólitos: $[Co(NH_3)_5Cl]$, $[Cr(NH_3)_4PO_4]$, $[Ag(NH_3)_2]$, $[Cr(OH)_6]$, $[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]$, $[Cu(H_2O)_4]$.

722. Determinar el número de oxidación del átomo central en los siguientes iones complejos: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ni(NH_3)_5Cl]^+$, $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$, $[Cr(H_2O)_4Br_2]^+$, $[AuCl_4]^-$, $[Hg(CN)_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$.

2. Nomenclatura de los compuestos complejos

Los nombres de las sales complejas se forman basándose en la regla general: al principio se nombra el anión, y luego, el catión añadiéndole la proposición de. La denominación del catión complejo se compone de la siguiente manera: primeramente se señalan los números (valiéndose de numerales griegos: *di, tri, tetra, penta, hexa*, etc.) y los nombres de los ligandos cargados negativamente (Cl^-, *cloro*; SO_4^{2-}, *sulfato*; OH^-, *hidroxi*, etc.); a continuación se dan los números y las denominaciones de los ligandos neutros, con la particularidad de que para el agua se toma el nombre de *acuo*, y para el amoníaco, el de *amino*; como último se indica el átomo central, señalando su número de valencia o de oxidación (entre paréntesis, con cifras romanas después del nombre del átomo central).

Ejemplo 1. Nombrar las sales complejas: $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$.

Solución. $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ es cloruro de clorotriaminoplatino(II), y $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$, sulfato de bromopentaaminocobalto(III).

El nombre del anión complejo se compone análogamente al del catión, terminándolo con el sufijo *ato*.

Ejemplo 2. Nombrar las sales. $Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ y $(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$.

Solución. $Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ es tetratiocianatoaminocromato(III) de bario, y $(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$, tetraclorodihidroxiplatinato(IV) de amonio.

Las denominaciones de las partículas complejas neutras se forman de la misma manera que las de los cationes, pero no se indica el número de oxidación del átomo central puesto que éste se determina por el carácter eléctricamente neutro del complejo. Por ejemplo, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ es diclorodiaminoplatino.

Problemas

723. Nombrar las sales complejas: $[Pd(H_2O)(NH_3)_2Cl]Cl$; $[Cu(NH_3)_4(NO_3)_2]$; $[Co(H_2O)(NH_3)_4CN]Br_2$; $[Co(NH_3)_5SO_4]NO_3$; $[Pd(NH_3)_2Cl]Cl$; $K_4[Fe(CN)_6]$; $(NH_4)_2[RhCl_5]$; $Na_2[PdI_4]$; $K_2[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$; $K_2[Pt(OH)_2Cl]$; $K_2[Cu(CN)_4]$.

724. Escribir las fórmulas de coordinación de los siguientes compuestos complejos: a) dicianoargentato de potasio; b) hexanitrocobaltato(III) de potasio; c) cloruro de hexaaminoníquel(II), d) hexacianocromato(III) de sodio; e) bromuro de hexaaminocobalto(III); f) sulfato de tetraaminocarbonatocromo(III); g) nitrato de diacuotetraaminoníquel(II); h) triflúorhidroxiberilato de magnesio.

725. Nombrar los siguientes compuestos complejos eléctricamente neutros: $[Cr(H_2O)_4PO_4]$; $[Cu(NH_3)_2(SCN)_2]$; $Pd(NH_2OH)_2Cl_2$; $[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3]$; $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$.

726. Escribir las fórmulas de los no electrólitos complejos enumerados: a) tetraaminofosfatocromo; b) diaminodicloroplatino; c) triaminotriclorocobalto; d) diaminotetracloroplatino. Señalar en cada uno de los complejos el número de oxidación del átomo central.

727. De acuerdo con la nueva nomenclatura los nombres químicos del prusiato amarillo (ferrocianuro) de potasio y del prusiato rojo (fericianuro) de potasio son hexacianoferrato(II) de potasio y hexacianoferrato(III) de potasio, respectivamente. Escribir las fórmulas de estas sales.

728. Los cristales de color rojo-ladrillo de la «sal rosácea» tienen una composición que se expresa por la fórmula $[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$, y la «sal purpúrea» consiste en cristales rojo-carmesí de composición $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Dar los nombres químicos de estas sales.

3. Equilibrios en las disoluciones de compuestos complejos

En disoluciones acuosas, la disociación en la esfera externa de las sales complejas se realiza prácticamente por completo, por ejemplo: $[Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$. Esta disociación se denomina *primaria*. La descomposición reversible de la esfera interna del compuesto complejo se denomina disociación *secundaria*. Por ejemplo, el ion diaminoplata se disocia por el esquema:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

Debido a la disociación secundaria se establece el equilibrio entre la partícula compleja, el ion central y los ligandos. La disociación de $[Ag(NH_3)_2]^+$, de acuerdo con la ecuación citada anteriormente, se caracteriza por la constante de equilibrio llamada *constante de inestabilidad* del ion complejo

$$K_{inest} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$$

Los valores de las constantes de inestabilidad de los diferentes iones complejos oscilan dentro de amplios límites y pueden servir de medida de estabilidad del complejo. *Cuanto más estable es el ion complejo, tanto menor es su constante de inestabilidad.* Así, por ejemplo, entre los compuestos de un mismo tipo con distintos valores de las constantes de inestabilidad

$[Ag(NO_2)_2]^-$	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$[Ag(CN)_2]^-$
$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$6{,}8 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-21}$

el más estable es el complejo $[Ag(CN)_2]^-$, y el menos estable, el $[Ag(NO_2)_2]^-$.

Los valores de las constantes de inestabilidad de algunos complejos se insertan en la tabla 10 del Apéndice.

Las constantes de inestabilidad en cuyas expresiones entran las concentraciones de los iones y de las moléculas se denominan de concentración. Son más estrictas e independientes de la composición y la fuerza iónica de la disolución las constantes de inestabilidad que en vez de las concentraciones contienen las actividades de los iones y de las moléculas. En adelante, durante la resolución de los problemas, consideraremos que las disoluciones son lo suficientemente diluidas como para tomar iguales a la unidad los coeficientes de actividad de los componentes del sistema y utilizar para los cálculos las constantes de concentración.

Ejemplo 1. La constante de inestabilidad del ion $[Ag(CN)_2]^-$ constituye $1 \cdot 10^{-21}$. Calcular la concentración de los iones

plata en una disolución 0,05 M de $K[Ag(CN)_2]$ que contiene, además, 0,01 mol/l de KCN.

Solución. La disociación secundaria del ion complejo se verifica de acuerdo con la ecuación:

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$$

En presencia de exceso de los iones CN^- que se crea como resultado de la disociación del KCN (que se puede considerar completa) este equilibrio está desplazado hacia la izquierda hasta tal grado que se puede despreciar la cantidad de iones CN^- que se forman durante la disociación secundaria. Entonces $[CN^-] = C_{KCN} = 0{,}01$ mol/l. Por la misma razón la concentración de equilibrio de los iones $[Ag(CN)_2^-]$ puede igualarse a la concentración total de la sal compleja (0,05 mol/l). Según los datos del problema

$$K_{inest} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1 \cdot 10^{-21}$$

De aquí expresamos la concentración de los iones Ag^+:

$$[Ag^+] = \frac{1 \cdot 10^{-21}[Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]^2} = \frac{1 \cdot 10^{-21} \cdot 0{,}05}{(0{,}01)^2} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ mol/l}$$

El desplazamiento del equilibrio de la disociación en los sistemas que contienen iones complejos viene determinado por las mismas reglas que para el caso de disoluciones de electrólitos simples (no complejos), a saber: el equilibrio se desplaza en la dirección de la combinación máximamente completa posible del átomo central o del ligando, de modo que las concentraciones de estas partículas, quedadas en la disolución sin combinarse, toman los valores mínimos posibles en las condiciones dadas.

Para resolver el problema sobre la dirección del desplazamiento del equilibrio es necesario evaluar los valores de las concentraciones de equilibrio de los iones en el sistema examinado.

Ejemplo 2. Las disoluciones de sales simples de cadmio forman con los álcalis el precipitado de hidróxido de cadmio $Cd(OH)_2$, y con el sulfuro de hidrógeno, el de sulfuro de cadmio CdS. ¿Cómo se puede explicar el hecho de que al añadir álcali a una disolución 0,05 M de $K_2[Cd(CN)_4]$ que contiene 0,1 mol/l de KCN no se forma precipitado, mientras que, al dejar pasar a través de esta disolución sulfuro de hidrógeno, el precipitado de CdS sí se forma? La constante de inestabilidad del ion $[Cd(CN)_4]^{2-}$ se toma igual a $7{,}8 \cdot 10^{-18}$.

Solución. Las condiciones de formación de los precipitados de $Cd(OH)_2$ y de CdS pueden escribirse de la siguiente manera:

$$[Cd^{2+}][OH^-]^2 > PS_{Cd(OH)_2} = 4{,}5 \cdot 10^{-15}$$

$$[Cd^{2+}][S^{2-}] > PS_{CdS} = 8 \cdot 10^{-27}$$

En una disolución de sal compleja, en las condiciones dadas, la concentración de los iones Cd^{2+} se calcula por la ecuación (véase el ejemplo 1):

$$[Cd^{2+}] = \frac{K_{inest}[Cd(CN)_4^{2-}]}{[CN^-]^4} = \frac{7{,}8 \cdot 10^{-18} \cdot 0{,}05}{(0{,}1)^4} =$$

$$= 3{,}9 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}$$

Entonces, la concentración de los iones OH^- suficiente para hacer precipitar el hidróxido de cadmio se hallará a partir de la desigualdad

$$[OH^-] > \sqrt{\frac{PS_{Cd(OH)_2}}{[Cd^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4{,}5 \cdot 10^{-15}}{3{,}9 \cdot 10^{-13}}} \approx 1 \text{ mol/l}$$

De este modo, en el sistema analizado, para las concentraciones de los iones OH^- menores que 1 mol/l el equilibrio $[Cd(CN)_4]^{2-} + 2OH^- \rightleftarrows Cd(OH)_2\downarrow + 4CN^-$ está desplazado en el sentido de formarse el ion complejo. La condición de formación del precipitado de sulfuro de cadmio a partir de la disolución dada de tetracianocadmiato de potasio se expresará por la desigualad:

$$[S^{2-}] > \frac{PS_{CdS}}{[Cd^{2+}]} = \frac{8{,}0 \cdot 10^{-27}}{3{,}9 \cdot 10^{-13}} \approx 2 \cdot 10^{-13}$$

Por consiguiente, incluso para concentraciones pequeñas del ion sulfuro el equilibrio $[Cd(CN)_4]^{2-} + S^{2-} \rightleftarrows CdS + 4CN^-$ está desplazado prácticamente por completo en el sentido de formarse el sulfuro de cadmio.

Problemas *

729. Establecer en qué casos tendrá lugar la interacción entre las disoluciones de los electrólitos mencionados a continuación. Escribir las ecuaciones moleculares e

* Al resolver los problemas de este apartado en los casos de necesidad conviene utilizar los valores de las constantes de inestabilidad de iones complejos (la tabla 10 del Apéndice).

iónicas de las reacciones:

a) $K_2[HgI_4]+KBr$

b) $K_2[HgI_4]+KCN$

c) $[Ag(NH_3)_2]Cl+K_2S_2O_3$

d) $K[Ag(CN)_2]+K_2S_2O_3$

e) $K[Ag(CN)_2]+NH_3$

f) $K[Ag(NO_2)_2]+NH_3$

g) $[Ag(NH_3)_2]Cl+NiCl_2$

h) $K_3[Cu(CN)_4]+Hg(NO_3)_2$

730. Calcular la concentración de los iones Ag^+ en una disolución 0,1 *M* de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ que contiene en exceso 1 mol/l de NH_3.

731. Calcular la concentración de los iones cadmio en una disolución 0,1 *M* de $K_2[Cd(CN)_4]$ que contiene, además, 6,5 g/l de KCN.

732. Hallar la masa de plata que se encuentra en forma de iones en 0,5 l de una disolución 0,1 *M* de ditiosulfatoargentato de sodio $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ que contiene, además, 0,1 mol/l de tiosulfato de sodio.

733. ¿Se formará o no el precipitado de halogenuro de plata al añadir a 1 l de disolución 0,1 *M* de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ que contiene 1 mol/l de amoníaco: a) $1\cdot10^{-5}$ mol de KBr; b) $1\cdot10^{-5}$ mol de KI? $PS_{AgBr} = 6\cdot10^{-13}$, $PS_{AgI} = 1{,}1\cdot10^{-16}$.

734. ¿Cuántos moles de amoníaco debe contener 1 l de disolución 0,1 *M* de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ para que la agregación de 1,5 g de KCl a 1 l de disolución no provoque la precipitación de AgCl? $PS_{AgCl} = 1{,}8\cdot10^{-10}$.

735. ¿Cuál es la concentración de los iones plata en una disolución 0,08 *M* de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ que contiene 1 mol/l de amoníaco? ¿Cuántos gramos de NaCl se pueden añadir a 1 l de esta disolución antes de que comience a formarse el precipitado de AgCl? $PS_{AgCl} = 1{,}8\cdot10^{-10}$.

Preguntas para autocontrol

736. Las constantes de inestabilidad de los iones $[Ag(NO_2)_2]^-$ y $[Ag(CN)_2]^-$ son iguales a $1{,}3\cdot10^{-3}$ y $8\cdot10^{-21}$, respectivamente. ¿Cuál es la relación de las concentraciones de equilibrio de los iones Ag^+ en las disoluciones de $K[Ag(NO_2)_2]$ (C_1) y $K[Ag(CN)_2]$ (C_2) con la misma concentración molar: a) $C_1 > C_2$; b) $C_1 = C_2$; c) $C_1 < C_2$?

737. El yoduro de potasio precipita la plata en forma de AgI a partir de la disolución de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, pero

no lo hace cuando se trata de la disolución de $K[Ag(CN)_2]$ de la misma concentración molar. ¿Cuál es la relación entre los valores de las constantes de inestabilidad de los iones $[Ag(NH_3)_2]^+$ (K_1) y $[Ag(CN)_2]^-$ (K_2): a) $K_1 > K_2$; b) $K_1 = K_2$; c) $K_1 < K_2$?

738. Las constantes de inestabilidad de los iones $[Ag(NH_3)_2]^+$ y $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ son próximas por sus valores ($9{,}3 \cdot 10^{-8}$ y $7{,}6 \cdot 10^{-8}$, respectivamente). Señalar las relaciones correctas de las concentraciones del ion libre del metal (C_{Ag^+} y $C_{Cd^{2+}}$) en las disoluciones de $[Ag(NH_3)_2]Cl$ y $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$ de iguales concentraciones molares que contienen, además, 0,1 mol/l de NH_3: a) $C_{Ag^+} > C_{Cd^{2+}}$; b) $C_{Ag^+} \approx C_{Cd^{2+}}$; c) $C_{Ag^+} < C_{Cd^{2+}}$.

4. Propiedades magnéticas y ópticas de los compuestos complejos. Estructura espacial de los compuestos complejos

Por el carácter de interacción con el campo magnético externo se diferencian sustancias paramagnéticas y diamagnéticas. Las sustancias *paramagnéticas* se atraen en el interior del campo magnético, y las *diamagnéticas* se expulsan débilmente de éste.

Las diferencias en las propiedades magnéticas de las sustancias están relacionadas con la estructura electrónica de sus partes integrantes: de los átomos, iones o moléculas. Si en una partícula todos los electrones son apareados, sus momentos magnéticos se compensan recíprocamente y el momento magnético total de la partícula es igual a cero; tal partícula es diamagnética. La partícula manifiesta paramagnetismo si posee uno o varios electrones no apareados. El momento magnético total de una partícula de este tipo no es igual a cero; éste crece con el aumento del número de electrones no apareados.

Las propiedades magnéticas de los compuestos complejos se describen bien desde las posiciones de la *teoría del campo cristalino*. Dicha teoría se basa en la hipótesis de que entre el átomo central y los ligandos se realiza una interacción puramente electrostática. Sin embargo, a diferencia de las ideas electrostáticas clásicas, en la teoría del campo cristalino se toma en consideración la distribución espacial de la densidad electrónica de los orbitales *d* del ion central.

En el átomo libre o en el ion los electrones que se encuentran en cualesquiera de los orbitales del subnivel *d* poseen igual energía. Si este ion (átomo) se sitúa en el centro de una esfera con carga negativa equidistribuida en su superficie

(caso hipotético), entonces, sobre todas las cinco nubes electrónicas d actuará una fuerza de repulsión igual. Como resultado, la energía de todos los electrones d aumentará en una misma magnitud.

Ahora bien, si el ion (átomo) va a parar a un campo creado por los ligandos menos simétrico que el esférico, en este caso la energía de los electrones d crecerá en un grado tanto más considerable, cuanto más cerca del ligando esté situada

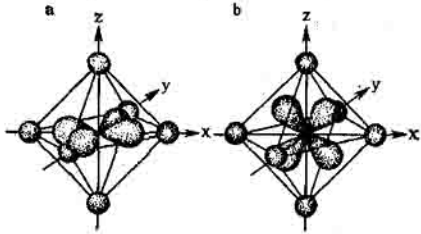


Figura 5. Nubes electrónicas de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ (a) y d_{xz} (b) en el campo octaédrico de los ligandos.

la nube electrónica correspondiente. Por ejemplo, si los ligandos están dispuestos en los vértices de un octaedro (coordinación octaédrica), las nubes electrónicas de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ están dirigidas hacia los ligandos (fig. 5, a) y experimentan una repulsión más fuerte que las de los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} orientadas entre los ligandos (fig. 5, b). Ésta es la razón de que la energía de los electrones d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ incrementa en mayor grado que la de los demás electrones d.

De este modo, en un campo octaédrico los orbitales d se dividen en dos grupos con distintas energías (fig. 6): tres orbitales (d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}) con energía más baja (orbitales d_ε) y dos orbitales (d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$) con energía más alta (orbitales d_γ). La diferencia entre las energías de los subniveles d_ε y d_γ se llama *energía de desdoblamiento* y se designa con la letra griega Δ.

Para el átomo central dado el valor de la energía de desdoblamiento viene determinado por la naturaleza de los ligandos. Los ligandos, en el orden de decremento de la energía de desdoblamiento engendrada por ellos, se disponen en la siguiente serie:

$$CN^- > NO_2^- > NH_3 > H_2O > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

que lleva el nombre de *serie espectroquímica*.

Los ligandos dispuestos al final de dicha serie (*ligandos del campo débil*) provocan un pequeño desdoblamiento de la energía del subnivel *d*. En este caso, la energía de repulsión mu-

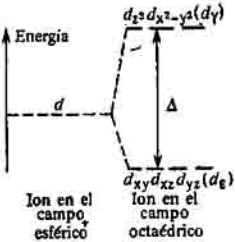


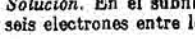
Figura 6. Desdoblamiento del nivel de energía de los orbitales *d* del átomo central en el campo octaédrico de los ligandos.

tua de dos electrones apareados resulta ser más alta que la de desdoblamiento. Debido a ello los orbitales *d* se llenan de electrones en correspondencia con la regla de Hund: los primeros tres electrones se distribuyen de a uno en los orbitales d_ε, y los dos siguientes, en los orbitales d_γ. Solamente pasada esta etapa comienza la completación por pares de electrones primero de los orbitales d_ε y, luego, de los orbitales d_γ.

Los ligandos dispuestos al comienzo de la serie espectroquímica (*ligandos del campo fuerte*) provocan un desdoblamiento considerable del subnivel *d*. En este caso la energía de desdoblamiento supera la de repulsión interelectrónica de los electrones apareados. Por esta razón, al principio se llenan los orbitales d_ε: primero de electrones solitarios y, a continuación, de apareados, después de lo cual tiene lugar la completación de los orbitales d_γ.

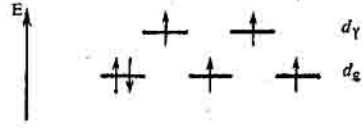
Ejemplo 1. Explicar por qué el ion $[CoF_6]^{3}$ es paramagnético y el ion $[Co(CN)_6]^{3-}$ es diamagnético.

Solución. En el subnivel 3*d* del ion Co^{3+} se encuentran seis electrones entre los cuales cuatro son no apareados:



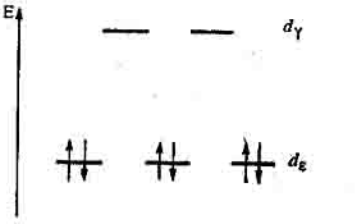
En el campo octaédrico de los ligandos se opera el desdoblamiento del subnivel *d*. En el caso de $[CoF_6]^{3-}$ el ligando del campo débil (el ion F^-) provoca un desdobla-

miento ínfimo del subnivel d, y el valor de Δ es pequeño. Por esta causa los orbitales d se llenan de acuerdo con la regla de Hund, y la distribución de los electrones del ion Co^{3+} por los orbitales d_ε y d_γ se expresará mediante el esquema



De este modo, el ion $[CoF_6]^{3-}$ contiene cuatro electrones no apareados que le imparten propiedades paramagnéticas.

En cambio, durante la formación del ion $[Co(CN)_6]^{3-}$, debido a la influencia del ligando del campo fuerte (el ion CN^-), la energía de desdoblamiento del subnivel d será tan considerable que superará la de repulsión interelectrónica de los electrones apareados. En este caso, la más ventajosa desde el punto de vista energético es la disposición de todos los seis electrones d en el subnivel d_ε de conformidad con el esquema



Como resultado, en el ion $[Co(CN)_6]^{3-}$ todos los electrones se ven apareados y el propio ion es diamagnético.

Si en el subnivel a_γ existe un orbital no completado, entonces, durante la absorción de luz por el ion complejo, es posible la transición del electrón desde el subnivel energético inferior d_ε al subnivel d_γ. Esta transición determina el color del compuesto complejo, puesto que la energía del cuanto de luz absorbido (E) es igual a la de desdoblamiento (Δ). Calculando respecto a 1 mol de sustancia absorbente es válida la

relación

$$\Delta = E \cdot N_A = h\nu N_A = h \cdot cN_A/\lambda$$

Aquí N_A es la constante de Avogadro; h, la constante de Planck; c, la velocidad de la luz, y ν y λ, la frecuencia y la longitud de onda de la luz absorbida, respectivamente.

Corresponden a las partes diferentemente coloreadas del espectro visible las siguientes longitudes de onda:

Violeta	400—424 nm	Amarilla	575—585 nm
Azul	424—490 nm	Anaranjada	585—647 nm
Verde	490—575 nm	Roja	647—710 nm

La sustancia al absorber una parte determinada del espectro resulta teñida de color complementario:

Parte absorbida del espectro	Coloración de la sustancia
Violeta	Verde-amarilla
Azul	Amarilla
Azul celeste	Anaranjada
Azul-verdosa	Roja
Verde	Purpúrea
Roja	Verde

Ejemplo 2. Explicar por qué los compuestos del oro(I) no están coloreados, mientras que los del oro(III) lo están.

Solución. El ion oro(I) Au^+ tiene la configuración electrónica ... $5d^{10}$. Todos los orbitales $5d$ están llenos, y la transición de los electrones del subnivel d_ε al d_γ es imposible.

La configuración electrónica del ion oro(III) Au^{3+} es ... $5d^8$, por consiguiente, en el subnivel de energía superior hay dos sitios vacantes (lagunas.) La transición de los electrones durante la absorción de la luz del subnivel d_ε al subnivel d_γ determina, precisamente, el color de los compuestos de Au(III).

Ejemplo 3. El máximo de absorción de la luz visible por el ion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ corresponde a la longitud de onda $\lambda = 304$ nm. Calcular la energía de desdoblamiento del subnivel d.

Solución. En la fórmula

$$\Delta = h \cdot cN_A/\lambda$$

$h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ J·s^{-1}; $c = 3 \cdot 10^8$ m·s^{-1}; $\lambda = 304$ *nm* $= 3{,}04 \cdot 10^{-7}$ *m*; $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}. Sustituyendo estos valores en la fórmula, obtendremos:

$$\Delta = 6{,}6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}/3{,}04 \cdot 10^{-7} =$$

$$= 3{,}49 \cdot 10^5 \text{ J·mol}^{-1} = 349 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Ejemplo 4. Para el ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ la energía de desdoblamiento es igual a 167,2 kJ/mol^{-1}. ¿Qué color tienen los compuestos del cromo(III) en las disoluciones acuosas?

Solución. Utilizaremos para el cálculo la misma fórmula:

$$\Delta = h \cdot cN_A/\lambda$$

de donde

$$\lambda = h \cdot cN_A/\Delta = 6{,}6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}/167{,}2 \cdot 10^3 =$$

$$= 0{,}71 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 710 \text{ nm}$$

Por consiguiente, el ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ absorbe luz en la región roja del espectro, y los compuestos del cromo(III) en las disoluciones acuosas tienen el color verde (el color complementario al rojo).

La estructura espacial de las partículas complejas puede explicarse desde las posiciones del método de enlaces de valencia (método EV). Este método implica que la partícula compleja se engendra como resultado de la formación de los enlaces covalentes entre el átomo central y los ligandos. En este caso, el enlace covalente σ se forma por efecto de superposición del orbital vacante del átomo (o ion) central (aceptor) con los orbitales de los ligandos (dadores) completados, es decir, aquellos que contienen pares no compartidos de electrones. El número máximo posible de enlaces σ determina el número de coordinación del átomo central (formador del complejo).

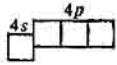
Por cuanto para los ligandos iguales los enlaces σ que se forman son equivalentes, la formación de una partícula compleja viene acompañada de hibridación de los orbitales aceptores del átomo central. Cuando el número de coordinación es 4, las más de las veces se realiza la hibridación sp^3 lo que corresponde a la coordinación tetraédrica de los ligandos o bien, la dsp^2 correspondiente a la coordinación planocuadrada de los ligandos. Para el número de coordinación igual a 6 se realiza la coordinación octaédrica de los ligandos que viene determinada por la hibridación d^2sp^3 o sp^3d^2.

De criterio para determinar el tipo de hibridación pueden servir los datos experimentales sobre las propiedades magnéticas de los complejos que se forman.

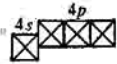
Ejemplo 5. El ion $[NiCl_4]^{2-}$ es paramagnético, y el ion $[Ni(CN)_4]^{2-}$ es diamagnético. Determinar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos (OA) del ion Ni^{2+} y la estructura espacial de cada ion complejo.

Solución. La configuración electrónica del ion Ni^{2+} es $\ldots 3s^2 3p^6 3d^8$. El esquema gráfico de llenado por los electrones de los orbitales de valencia en correspondencia

con la regla de Hund tiene la forma:

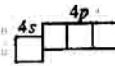


En ion $[NiCl_4]^{2-}$ es paramagnético, por lo tanto, en éste se conservan electrones no apareados, y de orbitales aceptores (estos orbitales se designan con ⊠) sirven un orbital $4s$ y tres $4p$ del ion Ni^{2+}:

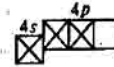


De este modo, la formación del ion $[NiCl_4]^{2-}$ viene acompañada de hibridación sp^3 de los orbitales atómicos del níquel. La estructura espacial de este ion es un tetraedro.

En el ion diamagnético $[Ni(CN)_4]^{2-}$ no se dan electrones no apareados. Por consiguiente, al formarse este ion tiene lugar el apareado de los electrones solitarios del ion Ni^{2+}, liberándose uno de los orbitales $3d$:



Ahora, como aceptores, intervienen un orbital $3d$, uno $4s$ y dos $4p$:



La hibridación de los orbitales aceptores (hibridación dsp^2) da lugar a la estructura plano-cuadrada del ion $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Problemas

739. Representar el esquema de distribución de los electrones por los orbitales d_x y d_y del átomo central en el complejo octaédrico $[Cr(CN)_6]^{3-}$. Señalar las propiedades magnéticas de este complejo.

740. ¿Qué propiedades magnéticas poseen los iones: a) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ y b) $[Fe(CN)_6]^{4-}$?

741. Explicar por qué los compuestos del cobre(I) no están coloreados, mientras que los del cobre(II) tienen una coloración.

742. Para el ion complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ el máximo de absorción de la luz visible corresponde a la longitud de onda de 304 nm, y para el ion $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, a la longitud de onda de 365 nm. Calcular la energía de desdoblamiento del subnivel d en estos iones complejos. ¿Cómo cambia la fuerza del campo del ligando al pasar de NH_3 a H_2O?

743. ¿Qué color tienen los compuestos de manganeso(III) en disoluciones acuosas, si para el ion $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ la energía de desdoblamiento $\Delta = 250{,}5$ kJ·mol^{-1}? ¿A qué longitud de onda corresponde el máximo de absorción de la luz visible por este ion?

744. Para el ion $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ $\Delta = 321{,}6$ kJ·mol^{-1}. Determinar el color de este ion y la posición del máximo de absorción.

745. ¿Por qué son incolores los iones Ag^+ y Zn^{2+}?

746. ¿Qué tipo de hibridación de los orbitales atómicos del átomo central se realiza en el ion $[FeF_6]^{4-}$ si el valor del momento magnético de este ion evidencia que en éste existen cuatro electrones no apareados?

747. El ion $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ es paramagnético. Determinar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos del ion Ni^{2+}.

748. El ion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ es diamagnético. Señalar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos del ion Fe^{2+}.

749. ¿Cuál es la estructura espacial del ion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$? ¿Cuáles son las propiedades magnéticas de este ion?

750. Determinar la estructura espacial del ion $[CoCl_4]^{2-}$ teniendo en cuenta que el valor del momento magnético de este ion corresponde a la existencia en éste de tres electrones no apareados.

751. El ion $[AuCl_4]^-$ es diamagnético. Determinar la estructura espacial de este ion.

752. El paramagnetismo del ion $[Mn(CN)_6]^{4-}$ viene determinado por el único electrón no apareado. Determinar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos del ion Mn^{2+}.

Preguntas para autocontrol

753. El ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ está coloreado de verde y el ion $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ tiene color rojo. Señalar la relación entre las longitudes de ondas que corresponden a los máximos de absorción de la luz por estos iones: a) $\lambda_{Cr} > \lambda_{Co}$; b) $\lambda_{Cr} = \lambda_{Co}$ c) $\lambda_{Cr} < \lambda_{Co}$.

754. ¿Cuáles de los iones enumerados a continuación son incoloros: a) $[CuCl_2]^-$; b) $[CuCl_4]^{2-}$; c) $[ZnCl_4]^{2-}$; d) $[FeCl_4]^-$; e) $[Cu(NH_3)_2]^+$; f) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$?
Debido a que: 1) el átomo central en estos iones manifiesta el número de valencia o de oxidación superior; 2) el átomo central en estos iones no manifiesta el número de oxidación superior; 3) el átomo central en estos iones tiene la envoltura 3*d* completada; 4) el átomo central en estos iones tiene la envoltura 3*d* no completada.

755. ¿Cuáles de los iones enumerados a continuación son paramagnéticos: a) $[Fe(CN)_6]^{3-}$; b) $[Fe(CN)_6]^{4-}$; c) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$; d) $[Co(H_2O)_6]^{3+}$; e) $[FeF_6]^{4-}$?
Debido a que: 1) el ligando crea un campo fuerte, y seis electrones *d* llenan tres orbitales del subnivel d_ε; 2) el ligando engendra un campo débil, y todos los orbitales se llenan de conformidad con la regla de Hund; 3) el ion central contiene un número impar de electrones.

756. ¿Son iguales o no las estructuras espaciales del ion diamagnético $[NiCl_4]^{2-}$ y del ion paramagnético $[PdCl_4]^{2-}$: a) son iguales; b) no son iguales?
Debido a que: 1) la configuración electrónica de los orbitales de valencia de los iones centrales se expresa por medio de la fórmula general nd^8; 2) los enlaces σ se forman con participación de orbitales aceptores no iguales de los iones centrales que se comparan.

10. Propiedades generales de los metales. Aleaciones

En estado líquido la mayoría de los metales se disuelven unos en otros formando una aleación líquida homogénea. En el proceso de cristalización de la aleación líquida el comportamiento

de diferentes metales es distinto. Se pueden destacar tres casos principales.

1. La aleación es una mezcla mecánica de cristales de cada uno de los componentes de esta aleación.

2. La aleación es un compuesto químico que se forma como resultado de interacción de los metales que se alean.

3. La aleación es una fase homogénea de composición variable que se denomina disolución sólida.

En la mayoría de los casos la naturaleza de las aleaciones se establece basándose en el estudio de diagramas de estado (*diagramas de fase*) los cuales indican qué fases pueden

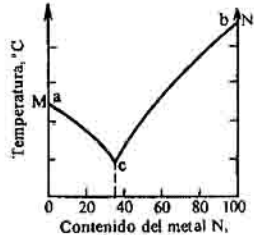


Figura 7. Diagrama de estado del sistema de dos metales que no forman compuestos químicos ni disoluciones sólidas.

existir en las condiciones dadas. En los diagramas de estado por el eje de ordinadas se marca la temperatura, y por el de abscisas, la composición de la aleación.

Si dos metales, M y N, durante la aleación no forman compuestos químicos, el diagrama de estado, en el caso general, tiene el aspecto representado en la fig. 7. El punto *a* señala la temperatura de fusión del metal puro M. A medida que se añade a éste el metal N la temperatura de fusión, al principio, disminuye y, seguidamente, con el aumento sucesivo del contenido del metal N en la aleación, vuelve a crecer, hasta alcanzar el punto *b* que corresponde a la temperatura de fusión del metal puro N. La curva *acb* muestra que entre todas las aleaciones formadas por los metales M y N tiene la temperatura de fusión más baja aquella cuya composición corresponde al punto *c* (en el caso dado esta aleación contiene 37% de metal N y, por consiguiente, 63% de metal M). La aleación con la temperatura de fusión mínima se denomina *mezcla eutéctica* (o *eutéctico*),

Durante el enfriamiento de una aleación líquida cuya composición se diferencia de la de la mezcla eutéctica, a partir de dicha aleación se separará, en forma de fase sólida, aquel metal cuyo contenido en la aleación supera su contenido en la mezcla eutéctica. Por ejemplo, al enfriarse la aleación que contiene 70% de metal N, primeramente, se separará el metal N. A medida de su separación la temperatura de cristalización disminuirá, y la composición de la parte líquida restante de la aleación se aproximará, paulatinamente, a la

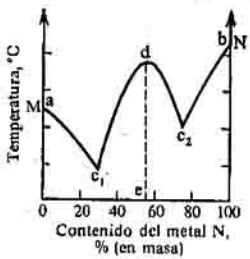


Figura 8. Diagrama de estado del sistema de dos metales que forman un compuesto químico.

mezcla eutéctica. Cuando la composición de la parte líquida de la aleación llegue a la de la mezcla eutéctica y la temperatura alcance el punto eutéctico, toda la parte líquida de la aleación se solidificará, formando una mezcla de cristales pequeñísimos de ambos metales.

Si los metales que se alean forman un compuesto químico, el diagrama de estado reviste el carácter representado en la fig. 8. Aquí se dan dos puntos eutécticos: c_1 y c_2. El máximo (punto d) corresponde a la temperatura de fusión del compuesto químico formado por los metales M y N, y el punto e en el eje de abscisas señala su composición.

De este modo, el diagrama de estado de un sistema con un compuesto químico parece como si fuese formado por dos diagramas de primer tipo. Si los componentes forman entre sí dos o más compuestos químicos, el diagrama parece como si fuese constituido por tres, cuatro o más diagramas de primer tipo.

En la fig. 9 se aduce un ejemplo del diagrama elemental de estado para una aleación cuyos componentes forman disoluciones sólidas (el caso de solubilidad mutua ilimitada). Los puntos a y b indican las temperaturas de fusión de los meta-

les puros. La forma de las curvas de fusión (curva inferior) y de solidificación (curva superior) se debe a que los cristales que se separan durante el enfriamiento de la masa fundida contienen ambos componentes. Corresponde a la zona I en el

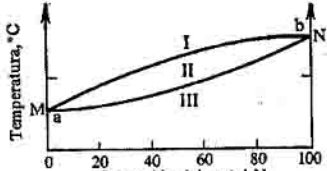


Figura 9. Diagrama de estado del sistema de dos metales que forman una serie continua de disoluciones sólidas.

diagrama de estado la masa fundida; a la zona II, la coexistencia de la masa fundida y de los cristales de disolución sólida, y a la zona III, la disolución sólida.

Los diagramas de estado permiten resolver una serie de problemas que atañen a la naturaleza de las aleaciones: establecer la estructura de las aleaciones, el número y la composición de los compuestos formados por los metales que se alean, la composición de la mezcla eutéctica, etc.

Ejemplo 1. Se dan 400 g de una aleación de estaño y plomo que contiene 30% (en masa) de estaño y 70% de plomo. ¿Cuál de estos metales y en qué cantidad se encuentra en la aleación en forma de cristales insertados en la mezcla eutéctica, si esta última contiene 64% (en masa) de estaño y 36% (en masa) de plomo?

Solución. Calculemos la masa correspondiente a cada uno de los metales que constituyen los 400 g de aleación: $400 \cdot 0{,}30 = 120$ g (de estaño); $400 \cdot 0{,}70 = 280$ g (de plomo).

Por cuanto el tanto por ciento de estaño en la aleación es menor que su cantidad en la mezcla eutéctica, es evidente que todo el estaño entra en la composición del eutéctico.

Partiendo de lo dicho determinamos la masa del eutéctico:

$$120 : x = 64 : 100; \quad x = 120 \cdot 100/64 = 187{,}5 \text{ g}$$

El resto de la aleación son cristales de plomo insertados en el eutéctico. Su masa es igual a $400 - 187{,}5 = 212{,}5$ g.

Ejemplo 2. Durante la fundición del estaño con el magnesio

se forma un compuesto intermetálico Mg_2Sn. ¿En qué proporción se deben fundir los mencionados metales para que la aleación formada contenga un 20% (en masa) de magnesio libre?

Solución. Determinamos el tanto por ciento (en masa) de magnesio y el de estaño en Mg_2Sn. Obtenemos: 28,7% de magnesio y 71,3% de estaño.

De acuerdo con los datos del problema, 100 g de aleación deben contener 20 g de magnesio y 80 de Mg_2Sn. Calculamos cuántos gramos de cada de los metales contienen 80 g de Mg_2Sn:

$80 \cdot 0{,}287 = 23$ g de Mg; $80 \cdot 0{,}713 = 57$ g de Sn

Por consiguiente, para preparar 100 g de aleación que tenga la composición indicada en el problema, para 57 g de estaño se deben tomar $23 + 20 = 43$ g de magnesio, es decir, el estaño y el magnesio deben tomarse en la proporción 57 : 43, respectivamente.

Problemas

757. ¿A qué se debe la comunidad de las propiedades físicas de los metales? Caracterizar estas propiedades.

758. Basándose en el método de los orbitales moleculares (OM) explicar las particularidades de la estructura de los metales en estado cristalino.

759. Exponer los procedimientos más importantes de obtención de los metales a partir de las menas.

760. Valiéndose de los datos de la tabla 5 del Apéndice determinar cuál de las reacciones citadas a continuación puede verificarse en las condiciones tipo:

WO_3 (crist.) + 3CO (g.) = W (crist.) + $3CO_2$ (g.)

WO_3 (crist.) + 3C (grafito) = W (crist.) + 3CO (g.)

WO_3 (crist.) + 3Ca (crist.) = W (crist.) + 3CaO (crist.)

761. ¿Es posible la obtención del titanio metálico a base de la siguiente reacción?

$TiCl_4$(líq.) + 2Mg(crist.) = Ti(crist.) + $2MgCl_2$(crist.)

Confirmar la respuesta con el cálculo de ΔG°_{298}.

762. Basándose en el diagrama de fusibilidad del sistema Cd — Bi (fig. 10) determinar cuál de los metales y a qué temperatura comenzará a separarse primero durante el enfriamiento de unas aleaciones líquidas que contienen: a) 20% de Bi; b) 60% de Bi; c) 70% de Bi.

763. ¿Qué metal se separará al enfriarse una aleación líquida de cobre y aluminio que contiene 25% (en masa) de cobre, si el eutéctico incluye 32,5% (en masa) de cobre?

¿Qué masa de este metal se puede separar a partir de 200 g de aleación?

764. Una aleación de estaño con plomo contiene 73% (en masa) de estaño. Hallar la masa del eutéctico en 1 kg de aleación sólida si el eutéctico incluye 64% (en masa) de estaño.

765. Las monedas de plata se acuñan, habitualmente, de una aleación que consta de masas iguales de cobre y plata.

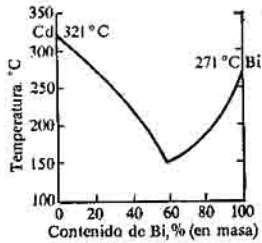


Figura 10. Diagrama de estado del sistema Cd—Bi.

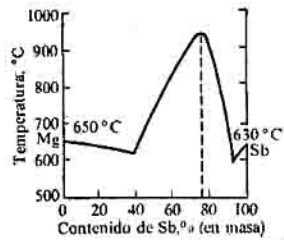


Figura 11. Diagrama de estado del sistema Mg—Sb.

¿Cuántos gramos de cobre se encuentran en 200 g de esta aleación en forma de cristales insertados en la mezcla eutéctica si la última contiene 28% (en masa) de cobre?

766. Basándose en el diagrama de equilibrio sólido líquido del sistema Mg — Sb (fig. 11) establecer la fórmula del compuesto intermetálico formado por estos metales. ¿Cuál será la composición de la fase sólida que se sepa-

rará como primera durante el enfriamiento de la aleación líquida que contiene 60% (en masa) de antimonio? ¿Qué representará la aleación solidificada?

767. Basándose en el diagrama de equilibrio sólido-líquido del sistema Cu — Mg (fig. 12) hallar las fórmulas de

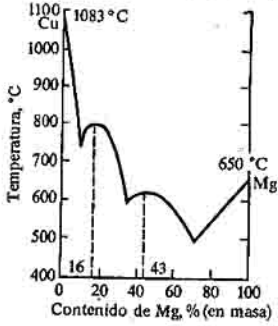


Figura 12. Diagrama de estado del sistema Cu—Mg.

los compuestos intermetálicos formados por estos metales.

768. Durante la fundición del magnesio con el plomo se forma un compuesto intermetálico que contiene 81% (en masa) de plomo. Establecer la fórmula del compuesto y calcular cuántos gramos de este compuesto se encuentran en 1 kg de aleación formada por masas iguales de magnesio y plomo.

II. Sistema periódico de los elementos. Propiedades de los elementos y de sus compuestos

1. Leyes generales

Por el carácter de formación de las configuraciones electrónicas de los átomos todos los elementos pueden dividirse en las siguientes familias:

1) Elementos *s* y *p*, en cuyos átomos se completan con los electrones los orbitales de la capa electrónica (nivel de energía) exterior (*n*).

Estos elementos forman los subgrupos principales del sistema periódico de D. I. Mendeléiev.

2) Elementos *d*, en cuyos átomos se llenan los orbitales de la penúltima capa electrónica, inmediata a la exterior ($n - 1$). En el sistema periódico los elementos *d* —que se denominan también elementos *de transición*— se disponen entre los elementos *s* y *p*, formando grupos secundarios en el tercer período y en los subsiguientes.

3) Elementos *f*, en los cuales se llenan de electrones los orbitales de la antepenúltima (o sea, de la tercera si se cuenta del exterior) capa electrónica ($n - 2$). Los elementos *f* suelen subdividirse en dos familias: en *lantánidos* (elementos 4*f*, sexto período) y *actínidos* (elementos 5*f*, séptimo período). En el sistema periódico los elementos *f* están dispuestos entre los elementos *s* y *d*; en la Tabla corta éstos se sitúan habitualmente en el tercer grupo junto con el lantano y actinio.

Las particularidades de las configuraciones electrónicas de los átomos de las familias enumeradas definen en un grado considerable la especificidad de sus propiedades químicas y el carácter de variación de estas propiedades por los grupos y períodos.

Elementos *s* y *p*. En los átomos de estos elementos los electrones y orbitales de la capa exterior del átomo son los

de valencia; el número de electrones valencia es igual al número del grupo en que se encuentra el elemento (a excepción del helio que es un elemento del grupo VIII y el hidrógeno cuyo lugar en la tabla periódica no está estrictamente determinado).

A medida que los electrones llenan los orbitales exteriores *s* y *p*, el número de electrones no apareados en el átomo no excitado varía de una forma no monótona:

Número del grupo	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Número de electrones no apareados	1	0	1	2	3	2	1	0

Esta circunstancia implica una variación no monótona de algunas propiedades de los elementos dentro de los límites de un período (*periodicidad interna*). Por ejemplo, cambian de una forma no monótona los primeros potenciales de ionización de los átomos de los elementos del segundo y el tercer períodos (véase el capítulo III, § 1). De otro ejemplo de periodicidad interna puede servir el carácter no monótono de la energía de disociación de las moléculas diatómicas El_2 de los elementos del segundo período.

Dentro de los límites de un subgrupo, la variación de una serie de propiedades de los átomos, al aumentar el número atómico del elemento, también procede de una manera no monótona; este fenómeno recibió el nombre de *periodicidad secundaria*. Así, por ejemplo, varían de una forma no monótona las diferencias energéticas (ΔE) de los orbitales exteriores *p* y *s* en los subgrupos principales de los grupos de III a VI (tabla 3).

En todos los casos las magnitudes ΔE son positivas; esto significa que, al formarse un enlace químico, los electrones *p* de la capa exterior se desplazan más fácilmente hacia los átomos de los elementos más electronegativos que los electrones *s*. Sin embargo, como evidencia la tabla 3, los valores de ΔE de los elementos del cuarto período son más altos que los de los elementos tanto del período antecedente, el tercero, como los del subsiguiente, el quinto. Esta circunstancia permite esperar que los compuestos en que el elemento tiene el número de valencia o de oxidación superior (cuando en la formación de los enlaces toman parte no sólo los electrones *p*, sino también los electrones *s* de la capa exterior del átomo) para los elementos del cuarto período sean menos estables que los compuestos análogos de los elementos del tercero y del quinto períodos. En efecto, en las series de compuestos de un mismo tipo su estabilidad varía de manera no monótona y para los elementos del cuarto período es mínima, por ejemplo:

$PCl_5 > AsCl_5 < SbCl_5$

$SCl_4 > SeCl_4 < TeCl_4$

$ClO_4^- > BrO_4^- < IO_4^-$

Tabla 3

Diferencias energéticas (eV) de los orbitales exteriores *p* y *s* de los átomos de los elementos de algunos subgrupos principales

Grupo / Período	III	IV	V	VI
2	B 4,6	C 5,3	N 6,0	O 14,9
3	Al 4,5	Si 5,2	P 5,6	S 9,8
4	Ga 5,9	Ge 6,7	As 6,8	Se 10,4
5	In 5,2	Sn 5,8	Sb 6,6	Te 8,8
6	Tl (7)	Pb (9)	Bi (10)	Po (12)

Es especialmente grande la diferencia entre las energías de los orbitales exteriores *s* y *p* en los elementos del sexto período (véase la tabla 3). Precisamente por esta razón, los compuestos en que los elementos *p* de este período tienen el número de valencia o de oxidación superior ($TlCl_3$, PbO_2, $HBiO_3$, etc.) son inestables y acusan propiedades oxidantes muy pronunciadas.

Sin embargo, cuando los números de valencia o de oxidación son inferiores, o sea, en la formación de los enlaces toman parte tan sólo los electrones *p*, la estabilidad de los enlaces en el subgrupo varía monótonamente, en correspondencia con el crecimiento monótono de las dimensiones de las nubes electrónicas *p* de la capa exterior. Así, por ejemplo, en las series $NH_3 - PH_3 - AsH_3 - SbH_3$ y $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$ la estabilidad de los compuestos disminuye.

En los márgenes de cada período los valores de ΔE incrementan monótonamente (tabla 3). Esto significa que con el aumento del número atómico disminuye la propensión de los

electrones exteriores *s* para formar enlaces covalentes con los elementos más electronegativos. De conformidad con este hecho disminuye la estabilidad y se refuerzan las propiedades oxidantes de los compuestos que incluyen los elementos correspondientes con el número de valencia o de oxidación superior, por ejemplo, en la serie:

$$SiO_3^{2-} \quad PO_4^{3-} \quad SO_4^{2-} \quad ClO_4^-$$

Elementos *d*. En los átomos de los elementos *d* pueden intervenir como los de valencia los orbitales *ns* y *np* de la capa exterior, así como los orbitales $(n-1)d$ de la capa precedente; en la capa exterior del átomo se encuentran, como regla, dos electrones *s* (con menor frecuencia, un electrón *s*), y los demás electrones valencia ocupan los orbitales $(n-1)d$.

Las particularidades de la estructura electrónica de los átomos determinan una serie de propiedades comunes de los elementos *d*. Por ejemplo, casi todos éstos manifiestan números de oxidación variables. Ésta es la causa de que para los elementos *d* son características diversas transformaciones de oxidación-reducción. En particular, casi cada uno de los elementos *d* forma una serie de óxidos e hidróxidos correspondiente a los distintos números de oxidación del elemento. En estas series las propiedades ácidas y básicas de los compuestos varían de acuerdo con una ley: con el incremento del número de valencia o de oxidación del elemento se debilitan las propiedades básicas y se refuerzan las propiedades básicas de los óxidos (hidróxidos). Pueden servir de ejemplo los hidróxidos de cromo que corresponden a los números de oxidación de este elemento 2, 4 y 6: $Cr(OH)_4$ es una base; $Cr(OH)_3$, un hidróxido anfótero; H_2CrO_4, un ácido.

Una propiedad importante de los elementos *d* es su capacidad de formar diversos compuestos complejos, asumiendo en éstos el papel de iones (o átomos) centrales (o sea, formadores del complejo) (véase el capítulo IX).

Problemas

769. ¿Basándose en qué principio los elementos se unen en grupos y subgrupos?

770. ¿Por qué en el manganeso —elemento del grupo VII— prevalecen las propiedades metálicas, mientras que los halógenos que se encuentran en el mismo grupo son no metales típicos? Dar la respuesta partiendo de la estructura de los átomos de los mencionados elementos.

771 ¿Cómo varían las posibilidades de valencia y los números de coordinación de los elementos de los subgrupos principales con el crecimiento de la carga de los núcleos

de sus átomos. Analizar lo expuesto sobre la base de los elementos del grupo VI. Escribir las fórmulas de los ácido sulfúrico, selénico y telúrico.

772. ¿Cómo varía la estabilidad de los óxidos e hidróxidos superiores en los subgrupos principales y secundarios con el crecimiento de la carga de los núcleos atómicos del elemento? Confirmar la respuesta con ejemplos.

773. ¿Cómo se explica la diferencia entre las propiedades de los elementos del segundo período y las de sus análogos electrónicos dispuestos en los períodos subsiguientes?

774. ¿En qué se manifiesta el parecido diagonal de los elementos? ¿Qué causas lo provocan? Comparar las propiedades del berilio, magnesio y aluminio.

775. ¿Cuáles son las regularidades generales de variación de las propiedades físicas y químicas de las sustancias simples formadas por los elementos de los subgrupos principales del sistema periódico de los elementos: a) en el período; b) en el grupo?

776. ¿Cómo varían las propiedades ácido-básicas y de oxidación-reducción de los óxidos e hidróxidos superiores de los elementos con el crecimiento de la carga de sus núcleos: a) en los límites del período; b) en los límites del grupo?

777. ¿Cómo explicar el parecido de las propiedades químicas de los lantánidos?

778. ¿Con qué elemento el molibdeno tiene mayor parecido por sus propiedades: con el selenio o con el cromo? ¿Cómo se explica esto?

779. Partiendo de la posición de los elementos en el sistema periódico, determinar: a) ¿cuál de los hidróxidos, $Sn(OH)_2$ o $Pb(OH)_2$, tiene las propiedades básicas más manifiestas? b) ¿cuál de las sales se hidroliza en mayor grado: el estannato de sodio o el plumbato de sodio? c) ¿cuál de los óxidos es un oxidante más fuerte: SnO_2 o PbO_2?

780. ¿Qué propiedades químicas posee el elemento artificialmente obtenido con el número atómico 87? ¿Con qué de los elementos del sistema periódico tiene éste el mayor parecido?

2. Hidrógeno

781. Describir los átomos de protio, deuterio y tritio. ¿En qué consiste la diferencia entre estos átomos? ¿Qué isótopos del hidrógeno son estables?

782. Partiendo de la estructura del átomo de hidrógeno: a) señalar los posibles estados de valencia y los números de oxidación; b) describir la estructura de la molécula de H_2 desde las posiciones del método del enlace de valencia y el de los orbitales moleculares; c) fundamentar la imposibilidad de formación de la molécula de H_3.

783. ¿Por qué entre las moléculas de hidrógeno y las de oxígeno no se forman puentes (enlaces) de hidrógeno?

784. ¿En forma de qué iones puede entrar el hidrógeno en la composición de los compuestos químicos?

785. ¿Por qué en el sistema periódico de los elementos el hidrógeno se refiere tanto al grupo I, como al grupo VII?

786. ¿Cómo se obtiene el hidrógeno en la industria y en el laboratorio? Escribir las ecuaciones de las reacciones.

787. ¿Es posible o no utilizar como electrólito para la obtención electrolítica de hidrógeno las disoluciones acuosas de H_2SO_4, K_2SO_4, KCl, $CuSO_4$, NaOH? Argumentar la respuesta.

788. El método de obtención del hidrógeno desplazándolo del vapor de agua mediante hierro se basa en la reacción reversible $3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2$. ¿En qué condiciones debe realizarse este proceso para que la reacción transcurra hasta la oxidación prácticamente completa del hierro?

789. ¿Se puede secar el hidrógeno con ácido sulfúrico concentrado?

790. ¿Cómo se puede distinguir el hidrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno?

791. ¿De qué modo el hidrógeno obtenido en el laboratorio puede comprobarse para su pureza?

792. Señalar las diferencias en las propiedades del hidrógeno atómico y el molecular. ¿Són iguales o no los calores de combustión del hidrógeno atómico y el molecular? Argumentar la respuesta.

793. Caracterizar las propiedades oxidantes y reductoras de las moléculas de hidrógeno y sus iones. Aducir ejemplos de reacciones.

794. ¿Cómo se obtienen los hidruros de metales? Escribir las ecuaciones de las reacciones: a) de obtención del hidruro de calcio; b) de su reacción con agua.

795. Para llenar los aeróstatos en las condiciones de campo se aprovecha, a veces, la reacción entre el hidruro de calcio y el agua. ¿Cuántos kilogramos de CaH_2 se deberán consumir para llenar un aeróstato de 500 m^3 de volumen (las condiciones se consideran normales)? ¿Qué cantidad de cinc y de ácido sulfúrico se necesitará para estos fines?

796. ¿Por qué el hidrógeno y el oxígeno no reaccionan a temperatura ambiente, mientras que a 700°C la reacción se desarrolla prácticamente de modo instantáneo?

797. Nombrar los procedimientos para la obtención del peróxido de hidrógeno y aducir las ecuaciones de las reacciones.

798. ¿Es posible o no obtener H_2O_2 por interacción directa entre el hidrógeno y oxígeno? Argumentar la respuesta.

799. Describir la estructura de la molécula de H_2O_2. ¿Por qué esta molécula es polar?

800. Escribir la ecuación de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno. ¿A qué tipo de reacciones de oxidación-reducción pertenece ésta?

801. Se añade a 150 g de disolución de H_2O_2 un poco de dióxido de manganeso. El oxígeno desprendido, en condiciones normales, ocupa un volumen de 10^{-3} m³. Calcular el tanto por uno (en masa) de H_2O_2 en la disolución inicial.

802. Escribir la ecuación iónica de hidrólisis de Na_2O_2. ¿Conservará o no la disolución de Na_2O_2 sus propiedades blanqueadoras si ésta se deja hervir?

803. Terminar las ecuaciones de las reacciones:

a) $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

b) $Fe(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow$

c) $KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

d) $H_2O_2 + Hg(NO_3)_2 + NaOH \rightarrow Hg^+$

e) $AgNO_3 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow$

Preguntas para autocontrol

804. ¿Cuáles de los iones y moléculas enumerados no pueden existir: a) H_2^{2+}; b) H_2^+; c) H_2; d) H_2^-; e) H_2^{2-}? Debido a que: 1) la multiplicidad del enlace es igual a cero; 2) se infringe el principio de exclusión de Pauli; 3) la multiplicidad del enlace es menor que la unidad.

805. ¿Cuáles de los átomos, iones y moléculas enumerados son diamagnéticos: a) H; b) H_2; c) H_2^+; d) H_2^-?
Debido a que: 1) la partícula no está cargada; 2) la partícula está cargada; 3) el espín total de los electrones es nulo; 4) el espín total de los electrones no es nulo.

806. La mezcla detonante a la temperatura ambiente: a) se encuentra en estado de equilibrio químico; b) no se encuentra en estado de equilibrio químico.
Debido a que: 1) la velocidad de la reacción es igual a cero; 2) la introducción del catalizador da lugar al desarrollo de la reacción.

807. Partiendo de los valores indicados a continuación de los potenciales de electrodo

$$H_2 + 2e^- \rightleftarrows 2H^- \quad \varphi^\circ = -2{,}23 \text{ V}$$
$$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2 \quad \varphi^\circ = -0{,}41 \text{ V (para el pH = 7)}$$

establecer si el ion hidruro puede existir en disoluciones acuosas: a) sí; b) no.

3. Halógenos

808. Partiendo de la estructura de los átomos de halógenos señalar qué estados de valencia son característicos para el flúor, cloro, bromo y yodo. ¿Qué números de oxidación manifiestan los halógenos en sus compuestos?
809. Dar la característica comparativa de los átomos de halógenos, señalando: a) el carácter de variación de los primeros potenciales de ionización; b) el carácter de la energía de afinidad al electrón.
810. Dar la característica comparativa de las propiedades de las sustancias simples que forman los halógenos, señalando el carácter de variación: a) de las entalpías tipo de disociación de las moléculas Hal_2; b) del estado físico de las sustancias simples a temperatura y presión normales; c) de las propiedades de oxidación-reducción. Nombrar las causas que provocan estas variaciones.
811. La energía de disociación de las moléculas de halógenos conforme al esquema $Hal_2 \rightleftarrows 2Hal$ constituye para el flúor, cloro, bromo y yodo 155; 243; 190 y 149 kJ/mol, respectivamente. Explicar la mayor estabilidad de las moléculas de cloro.
812. Mostrar el esquema de la reacción en cadena del cloro con el hidrógeno. ¿Qué papel en ésta pertenece a la iluminación? ¿Tiene importancia o no la tiene la frecuencia de la luz?
813. Escribir las ecuaciones de las reacciones de los halógenos con agua y con disoluciones de álcalis (frías y calientes).
814. Aducir unos ejemplos de posibles reacciones entre los halógenos. Indicar los números de valencia o de oxidación de los halógenos en los productos de las reacciones.
815. A la temperatura de 300°C el grado de disociación térmica de HI constituye 20%. ¿Cuáles son, a esta temperatura, las concentraciones de equilibrio de H_2 y I_2 en el sistema $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$ si la concentración de equilibrio de HI es igual a 0,96 mol/l?

816. Dar la característica comparativa de las propiedades de los halogenuros de hidrógeno, señalando el carácter de variación: a) de las temperaturas de ebullición y de fusión; b) de la estabilidad térmica; c) de las propiedades reductoras. Explicar las regularidades que se observan.
817. Señalar los procedimientos para la obtención de los halogenuros de hidrógeno. ¿Por qué el HI no puede obtenerse por los métodos utilizados para la obtención del HCl?
818. ¿De qué materiales pueden fabricarse los aparatos para la obtención del fluoruro de hidrógeno?
819. ¿En qué recipientes se conserva la disolución acuosa del fluoruro de hidrógeno? ¿Cómo se denomina esta disolución?
820. ¿Cuál es la reacción del medio en las disoluciones acuosas de fluoruro de sodio, fluoruro de amonio y fluoruro de silicio?
821. ¿Pueden o no los halogenuros en cualesquiera reacciones intervenir como oxidantes? Dar una respuesta motivada.
822. ¿Por acción de qué halógenos el bromo libre puede separarse de las disoluciones: a) de bromuro de potasio; b) de bromato de potasio? Dar una respuesta motivada, valiéndose de los datos de la tabla de potenciales normales de electrodo.
823. ¿Cómo varían en la serie $HOCl—HClO_2—HClO_3—HClO_4$: a) la estabilidad; b) las propiedades oxidantes; c) las propiedades ácidas?
824. ¿Cómo varían las propiedades ácidas y las de oxidación-reducción en la serie HOCl—HOBr—HOI?
825. ¿Por qué entre todos los halógenos tan sólo el yodo forma oxácidos polibásicos? Indicar el tipo de hibridación de los orbitales atómicos de los halógenos en sus oxácidos superiores.
826. ¿Cómo se puede obtener el HIO_3 a partir de yodo libre, dióxido de manganeso y ácido clorhídrico? Escribir e igualar las ecuaciones de las correspondientes reacciones.
827. Calcular qué cantidad de clorato potásico se puede obtener a partir de 168 g de hidróxido de potasio.
828. ¿Cómo se puede obtener la cal clorada a partir del carbonato de calcio, cloruro de sodio y agua? Escribir las ecuaciones de los procesos que es necesario realizar con este fin. ¿Qué productos secundarios se obtienen en este caso?
829. Fundamentar la imposibilidad de obtener óxidos de cloro por reacción directa entre cloro y oxígeno.
830. Señalar el procedimiento de laboratorio y el industrial para la obtención del clorato de potasio.

831. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $F_2 + NaOH \rightarrow$

b) $K_2CO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$

c) $KMnO_4 + HCl \rightarrow$

d) $HClO_2 + HCl \rightarrow$

e) $NaCl + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

f) $NaCrO_2 + Br_2 + NaOH \rightarrow$

g) $Ca(OH)_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow$

h) $KI + H_2SO_4$ (conc.) $\rightarrow$

i) $I_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$

j) $BrCl_3 + H_2O \rightarrow$

k) $I_2 + HNO_3$ (conc.) $\rightarrow$

l) $KBr + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

Preguntas para autocontrol

832. ¿Cuáles de las reacciones enumeradas pueden realizarse teniendo por objeto la obtención de compuestos oxigenados de los halógenos?

a) $Cl_2 + 2O_2 = 2ClO_2$

b) $F_2 + {}^1/_2O_2 = OF_2$

c) $3Cl_2 + 10HNO_3 = 6HClO_3 + 10NO + 2H_2O$

d) $3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$

Para responder, hagan uso de los datos de las tablas 5 y 9 del Apéndice.

833. ¿Con cuáles de las sustancias enumeradas reacciona el HBr: a) $Ca(OH)_2$; b) PCl_3; c) H_2SO_4 (conc.); d) KI; e) Mg; f) $KClO_3$?
En este caso HBr manifiesta las propiedades: 1) de ácido; 2) de base; 3) de oxidante; 4) de reductor.

4. Elementos del subgrupo del oxígeno

834. Basándose en la estructura del átomo de oxígeno indicar sus posibilidades de valencia. ¿Qué números de valencia o de oxidación acusa el oxígeno en los compuestos?

835. Señalar los procedimientos de laboratorio e industriales para obtener el oxígeno y enumerar los campos más importantes de su utilización práctica.

836. Dar la característica del oxígeno molecular O_2, señalando: a) sus propiedades químicas; b) la estructura de la molécula de acuerdo con el método de los orbitales moleculares; c) las propiedades magnéticas de la molé-

cula. ¿Con qué sustancias simples el oxígeno no reacciona directamente?

837. Describir la estructura electrónica de la molécula O_3, comparar la actividad química del ozono y la del oxígeno molecular O_2. ¿Cómo obtener ozono a partir del oxígeno molecular?

838. ¿Puede o no transcurrir a temperatura ambiente la reacción de interacción del oxígeno: a) con el hidrógeno; b) con el nitrógeno? Argumentar la respuesta haciendo uso de los datos de la tabla 5 del Apéndice.

839. Después de ozonar a temperatura constante cierto volumen de oxígeno se estableció que el volumen del gas reducido a la presión inicial disminuyó en 500 ml. ¿Qué volumen de ozono se formó? ¿Qué cantidad de calor fue absorbida durante su formación si para el ozono $\Delta H^{\circ}_{form} = 144{,}2$ kJ/mol?

840. Partiendo de la estructura de los átomos de azufre, selenio y telurio señalar qué estados de valencia y números de oxidación son característicos para estos elementos. ¿Cuáles son las fórmulas de sus hidróxidos superiores? Explicar la respuesta.

841. Dar la característica comparativa de los compuestos hidrogenados de los elementos del subgrupo principal del grupo VI, indicando y explicando el carácter de variación: a) de la estabilidad térmica; b) de las temperaturas de fusión y ebullición; c) de las propiedades ácido-básicas y de oxidación-reducción. ¿Cuáles de estos compuestos pueden obtenerse por interacción del hidrógeno con el correspondiente cuerpo simple?

842. ¿Qué sustancia se oxida con mayor facilidad: el sulfuro de sodio o el telururo de sodio? Explicar la respuesta.

843. Dar la característica comparativa de los ácidos sulfuroso, selenioso y teluroso, indicando las variaciones: a) de la estabilidad; b) de las propiedades ácidas; c) de las propiedades de oxidación-reducción. Ilustrar la respuesta por medio de reacciones.

844. ¿Cuál de los elementos del grupo VI forma un ácido hexabásico? Escribir su fórmula. ¿Por qué los demás elementos de este subgrupo no forman semejantes ácidos?

845. ¿Cómo y por qué varían las propiedades ácidas en la serie ácido sulfúrico — selénico — telúrico? ¿Cómo varían en esta serie las propiedades oxidantes?

846. ¿Qué procesos se desarrollan consecutivamente al añadir poco a poco álcali a una disolución saturada de sulfuro de hidrógeno? Escribir las ecuaciones iónicas de las reacciones.

847. Explicar por qué el sulfuro de hidrógeno no precipita el sulfuro de manganeso, pero sí deposita el sulfuro de cobre. ¿Es posible precipitar el sulfuro de manganeso a partir de una disolución acuosa de su sal?

848. Indicar el método de laboratorio para la obtención del sulfuro de hidrógeno. ¿Cómo se pueden obtener el seleniuro de hidrógeno y el telururo de hidrógeno?

849. ¿Qué compuestos hidrogenados forma el azufre? ¿Cómo se obtienen éstos? ¿Cuál es su estructura? ¿Qué números de oxidación manifiesta el azufre en estos compuestos?

850. Comparar la interacción de Sb_2S_3 con las disoluciones de $(NH_4)_2S$ y de $(NH_4)_2S_2$.

851. ¿Por qué el sulfuro de cinc se disuelve en ácido clorhídrico, mientras que el sulfuro de cobre no lo hace? ¿En qué ácido se puede disolver el sulfuro de cobre?

852. ¿Cuáles son los productos de la reacción del cloruro de cobre(III): a) con el sulfuro de hidrógeno; b) con el sulfuro de amonio?

853. Explicar por qué ZnS y PbS pueden obtenerse por reacción de intercambio en disolución acuosa, mientras que Al_2S_3 y Cr_2S_3 no pueden obtenerse de esta manera. Indicar el método de obtención de Al_2S_3 y de Cr_2S_3.

854. ¿Cuál es la reacción del medio en las disoluciones: a) de Na_2S; b) de $(NH_4)_2S$; c) de NaHS?

855. ¿Qué propiedades acusa el sulfuro de hidrógeno durante su interacción con las disoluciones acuosas de $KMnO_4$, H_2O_2 y NaOH?

856. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $S + NaOH \xrightarrow{\text{fundición}}$

b) $H_2S + Cl_2 + H_2O \rightarrow$

c) $H_2S + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$

d) $FeCl_3 + H_2S \rightarrow$

e) $FeCl_3 + Na_2S + H_2O \rightarrow$

f) $H_2S + H_2SO_4\,(conc.) \rightarrow$

857. Aducir ejemplos de reacciones de obtención de SO_2 las cuales: a) vienen acompañadas de variación del número de oxidación del azufre; b) no vienen acompañadas de variación del número de oxidación del azufre.

858. ¿Cuál es la reacción del medio en las disoluciones de Na_2SO_3 y $NaHSO_3$? Calcular el pH de una disolución 0,001 *M* de Na_2SO_3.

859. Dar la característica de las propiedades de oxidación-reducción del dióxido de azufre y del ácido sulfuroso. Verificar la respuesta con ejemplos.

860. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $H_2S + SO_2 \rightarrow$

b) $H_2SO_3 + I_2 \rightarrow$

c) $KMnO_4 + SO_2 + H_2O \rightarrow$

d) $HIO_3 + H_2SO_3 \rightarrow$

Señalar qué propiedades acusan en cada una de estas reacciones el dióxido de azufre o el ácido sulfuroso.

861. ¿Cuáles de los secantes enumerados pueden utilizarse para eliminar humedad a partir de SO_2 : H_2SO_4 (conc.), KOH (crist.), P_2O_5 (crist.), K_2CO_3 (crist.)?

862. ¿Cuántos litros de SO_2 tomado en las condiciones normales se deben dejar pasar a través de una disolución de $HClO_3$ para reducir 16,9 g de este compuesto a HCl?

863. ¿Qué propiedades: de oxidación o de reducción, acusa el ácido sulfuroso durante su interacción: a) con el magnesio; b) con el sulfuro de hidrógeno; c) con el yodo. ¿Cuál de los iones que entran en su composición condiciona estas propiedades en cada uno de los casos mencionados?

864. A través de 100 ml de una disolución 0,2 N de NaOH pasaron 448 ml de SO_2 (las condiciones son normales). ¿Qué sal se formó? Hallar su masa.

865. Escribir las ecuaciones de las reacciones de interacción del tiosulfato de sodio: a) con el cloro (cuando escasea y cuando está en exceso); b) con el yodo.

866. Escribir la ecuación de la reacción de obtención del tiosulfato de sodio. ¿Cuál es el número de oxidación del azufre en este compuesto? ¿Qué propiedades: de oxidación o de reducción, manifiesta el ion tiosulfato? Aducir ejemplos de reacciones.

867. Escribir las ecuaciones de las reacciones: a) del H_2SO_4 concentrado con el magnesio y la plata; b) del H_2SO_4 diluido con el hierro.

868. ¿Cuántos gramos de ácido sulfúrico se necesitan para disolver 50 g de mercurio? ¿Qué cantidad de éstos se consumirán para la oxidación del mercurio? ¿Se puede o no tomar para disolver el mercurio el ácido sulfúrico diluido?

869. ¿Será la misma o no la cantidad de ácido sulfúrico que se necesitará para disolver 40 g de níquel si en un caso se toma ácido concentrado, y en el otro, ácido diluido? ¿Qué masa de ácido sulfúrico se consumirá para la oxidación del níquel en cada caso?

870. El óleum se transporta en vagones cisterna de hierro. ¿Se puede o no sustituirlos por los de plomo? ¿Por qué el óleum no disuelve el hierro?

871. ¿Cuáles son las propiedades que permiten distinguir el sulfito de sodio del tiosulfato de sodio? Aducir las ecuaciones de las reacciones.

Preguntas para autocontrol

872. Indicar las sustancias cuyo contenido en el aire en cantidades considerables es incompatible con la presencia del ozono: a) SO_2; b) HF; c) H_2S; d) CO_2; e) N_2.

873. ¿Cuál es la relación entre los pH de las disoluciones isomolares de sulfuro (pH_1), seleniuro (pH_2) y telururo (pH_3) de sodio: a) $pH_1 < pH_2 < pH_3$; b) $pH_1 = pH_2 = pH_3$; c) $pH_1 > pH_2 > pH_3$?

874. ¿Cuáles de los sulfuros enumerados no se precipitan a partir de disoluciones acuosas mediante el sulfuro de hidrógeno: a) CuS; b) CdS; c) FeS; d) Fe_2S_3; e) MnS; f) HgS; g) PbS; h) Cr_2S_3; i) CaS?
Debido a que en este caso: 1) no se alcanza el producto de solubilidad del sulfuro; 2) se desarrolla la hidrólisis completa del sulfuro que se forma; 3) el ion sulfuro reduce el catión.

875. ¿Cuáles de las sustancias enumeradas reaccionaron con el tiosulfato de sodio: a) HCl; b) NaCl; c) NaI; d) I_2; e) $KMnO_4$, si en este caso: 1) la sustancia inicial se decoloró; 2) se formó un precipitado; 3) se desprendió un gas?

876. ¿Cuál es la reacción del medio en la disolución de sulfuro de amonio: a) ácida; b) neutra; c) alcalina?
Debido a que: 1) se hidrolizan tanto el catión, como el anión de la sal; 2) el anión se hidroliza en mayor grado; 3) la constante de ionización del hidróxido de amonio es mayor que la del ion hidrosulfuro.

877. ¿Con cuáles de las sustancias enumeradas reacciona el ácido sulfúrico concentrado: a) con CO_2; b) HCl; c) P; d) $BaCl_2$; e) $Ba(OH)_2$; f) Hg; g) Pt; h) HI; i) NH_3?
En este caso el ácido sulfúrico acusa: 1) propiedades ácidas; 2) propiedades oxidantes; 3) no acusa ni las primeras ni las segundas propiedades.

5. Elementos del subgrupo del nitrógeno

878. Dar la característica comparativa de los átomos de los elementos del subgrupo del nitrógeno indicando: a) las configuraciones electrónicas; b) las posibilidades de valencia; c) los números de oxidación más característicos.

879. Describir la estructura electrónica de NH_3, NH_4^+, N_2O, HN_3 y HNO_3. ¿Cuál es el número de oxidación del nitrógeno en cada uno de estos compuestos?

880. Aducir ejemplos de compuestos del nitrógeno en cuyas moléculas existen enlaces formados de acuerdo con el mecanismo dador-aceptor.

881. Describir la estructura electrónica de N_2 desde las posiciones del método del enlaces de valencia y el de los orbitales moleculares.

882. Aducir ejemplos de reacciones en las cuales el nitrógeno interviene como oxidante y un ejemplo de reacción en que este elemento hace las veces de reductor.

883. La solubilidad de NH_4Cl y de $NaNO_2$ a 20°C constituye 37,2 y 82,9 g en 100 g de agua, respectivamente. ¿Cuántos gramos de disoluciones saturadas de estas sales se deben mezclar para obtener, en caliente, 24 l de nitrógeno (20°C y presión atmosférica normal)?

884. ¿Qué compuestos del nitrógeno se obtienen por fijación directa del nitrógeno atmosférico? Escribir las reacciones de su obtención y señalar las condiciones de realización de estas reacciones.

885. ¿Cuántas toneladas de cianamida de calcio pueden obtenerse a partir de 3600 m^3 de nitrógeno (20°C y presión atmosférica normal) al reaccionar éste con carburo cálcico si las pérdidas de nitrógeno constituyen un 40%?

886. Dar ejemplos de reacciones de adición, de sustitución de hidrógeno y de oxidación características para el amoníaco.

887. ¿Qué volumen de amoníaco (las condiciones son normales) se puede obtener tratando una sal de amonio con dos litros de una disolución 0,5 N de álcali?

888. ¿Se pueden utilizar como secantes del amoníaco gaseoso H_2SO_4 ó P_2O_5? Argumentar la respuesta.

889. Escribir las ecuaciones de las reacciones de descomposición térmica de las siguientes sales: $(NH_4)_2CO_3$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, NH_4NO_2.

890. El nitrato de amonio puede descomponerse por dos caminos:

$$NH_4NO_3\ (\text{crist.}) = N_2O\ (g.) + 2H_2O\ (g.)$$

$$NH_4NO_3\ (\text{crist.}) = N_2\ (g.) + {}^1/_2O_2\ (g.) + 2H_2O\ (g.)$$

¿Cuál de las reacciones señaladas es más probable y cuál es más exotérmica a 25°C? Verificar la respuesta con el cálculo de ΔG°_{298} y de ΔH°_{298}. ¿Cómo cambiará la probabilidad de transcurso de estas reacciones al aumentar las temperaturas?

891. ¿Qué propiedades posee el ácido nitrohídrico y sus sales? ¿Se puede obtener HN_3 por una reacción directa entre nitrógeno e hidrógeno? Argumentar la respuesta.

892. Completar las ecuaciones de las reacciones, señalando en cada una de éstas la función de HN_3 (ácida, oxidante, reductora)

a) $HN_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow N_2 + MnSO_4 +$

b) $HN_3 + HI \rightarrow N_2 + NH_4I + I_2$

c) $HN_3 + Cu \rightarrow Cu(N_3)_2 + N_2 + NH_3$

d) $HN_3 + NaOH \rightarrow$

893. Calcular el pH de una disolución 0,1 N de NaN_3 y el grado de hidrólisis de la sal.

894. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow N_2 +$

b) $N_2H_4 + HgCl_2 \rightarrow N_2 + Hg_2Cl_2 +$

¿Cuál es la función de la hidracina en estas reacciones?

895. Caracterizar las propiedades de oxidación-reducción de la hidroxilamina y de sus sales y dar ejemplos de reacciones correspondientes.

896. Indicar los métodos de obtención de los óxidos de nitrógeno. ¿Por qué solamente el óxido de nitrógeno(II) puede obtenerse por síntesis directa a partir de N_2 y O_2? ¿Cuál es la razón de que, al reaccionar N_2 y O_2, un rendimiento notable de NO se observa tan sólo a altas temperaturas?

897. Describir la estructura electrónica de la molécula de NO haciendo uso del método de los orbitales moleculares.

898. Describir las propiedades químicas de N_2O y NO. ¿A qué clase de óxidos pertenecen estos compuestos?

899. ¿Qué representa el gas pardo que se desprende al tratar metales con ácido nítrico concentrado? ¿De qué moléculas se forma dicho gas? ¿Por qué su coloración se intensifica con el aumento de la temperatura y se debilita con su disminución? ¿Obedecerá o no este gas la ley de Boyle—Mariotte si se le someta a la compresión a temperatura constante? Escribir las ecuaciones de las reacciones que se desarrollan al disolver este gas en agua y en una disolución de álcali.

900. ¿Por qué la molécula de NO_2 se dimeriza con facilidad, mientras que para SO_2 este proceso no es característico?

901. ¿Cuál es la reacción del medio en las disoluciones de $NaNO_3$, NH_4NO_3, $NaNO_2$ y NH_4NO_2? ¿Cuáles de las sales enumeradas en una disolución acidulada con ácido sulfúrico reaccionan: a) con el yoduro de potasio; b) con

el permanganato de potasio? Escribir las ecuaciones de las reacciones que se desarrollan.

902. Escribir las ecuaciones de las reacciones del ácido nítrico con el cinc, mercurio, magnesio, cobre, azufre, carbono y yodo. ¿De qué depende la composición de los productos de reducción del ácido nítrico?

903. Escribir la ecuación de la reacción de desproporcionación de HNO_2.

904. Indicar las reacciones químicas debido a las cuales a partir de sustancias naturales se obtiene hoy en día el ácido nítrico.

905. ¿Por qué al obtener el ácido nítrico a partir del nitrato sódico (nitro de Chile) es necesario emplear ácido sulfúrico concentrado, y en cuanto al nitro, tomarlo en forma de sustancia sólida? ¿Por qué no se puede calentar fuertemente la mezcla reaccionante?

906. ¿Cuál es la estabilidad térmica de los nitratos y nitritos? ¿Qué ocurre durante el calentamiento de las siguientes sales: $NaNO_2$, $Pb(NO_2)_2$, NH_4NO_2, $NaNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$ y NH_4NO_3? Escribir las ecuaciones de las reacciones que proceden.

907. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $NO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow$

b) $NO + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$

c) $P + HNO_3\ (conc.) \rightarrow$

d) $Zn + NaNO_2 + NaOH \xrightarrow{\text{fundición}}$

e) $Zn + NaNO_3 + NaOH \xrightarrow{\text{disolución}}$

f) $Cu_2S + HNO_3\ (conc.) \rightarrow$

908. ¿Qué se denomina agua regia? ¿Qué propiedades posee ésta? Escribir la ecuación de la reacción del agua regia con el oro.

909. Es necesario disolver cierta cantidad de cobre en el ácido nítrico. ¿En qué caso será menor el consumo de ácido nítrico: al utilizar una disolución al 90% o al 35% (en masa) de HNO_3?

910. ¿Cómo obtener NH_4NO_3 utilizando como sustancias iniciales el nitrógeno atmosférico y el agua?

911. ¿Cómo se obtiene en la industria el fósforo? Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes.

912. Señalar las modificaciones alotrópicas del fósforo y las diferencias en sus propiedades. ¿Se conservan o no estas diferencias al pasar el fósforo al estado gaseoso? ¿Cómo se puede demostrar que el fósforo blanco y rojo no son sino modificaciones alotrópicas de un mismo elemento?

913. A 800°C la densidad del vapor de fósforo respecto al aire constituye 4,27, y a 1500°C ésta disminuye dos veces. ¿De cuántos átomos consta la molécula de fósforo a las temperaturas mencionadas?

914. ¿Qué cantidad de calor se libera durante la transformación de 1 t de fósforo blanco en rojo si el calor de transición constituye 16,73 kJ por 1 mol de átomos?

915. Dar los nombres y las fórmulas de las sales amónicas del ácido ortofosfórico. ¿Por qué el amoníaco puede obtenerse a partir de éstas por calentamiento directo, mientras que para obtener el amoníaco a partir de cloruro de amonio este último se debe mezclar previamente con cal apagada o con un álcali?

916. ¿Qué compuestos forma el fósforo con el hidrógeno. Señalar los métodos de su obtención. Comparar sus propiedades con las de los compuestos análogos del nitrógeno.

917. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $P + Cl_2 \rightarrow$

b) $P + HNO_3$ (conc.) $\rightarrow$

c) $P + Mg \rightarrow$

d) $PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 +$

e) $Mg_3P_2 + HCl \rightarrow$

918. Caracterizar el comportamiento del óxido de fósforo (III) respecto al agua: a) en frío; b) en caliente.

919. ¿Cómo obtener el ácido ortofosfórico a partir de: a) fósforo libre; b) ortofosfato de calcio? ¿Qué masa de ortofosfato de calcio se necesitará para la obtención de 250 g de H_3PO_4?

920. ¿Por qué no se puede precipitar el ortofosfato de plata en un medio fuertemente ácido o fuertemente alcalino?

921. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $H_3PO_2 + FeCl_3 + HCl \rightarrow H_3PO_3 +$

b) $H_3PO_2 + I_2 + H_2O \rightarrow$

c) $H_3PO_3 \rightarrow PH_3 +$

d) $H_3PO_3 + AgNO_3 + H_2O \rightarrow Ag +$

922. Indicar el método de obtención de la arsenamina (hidruro de arsénico) y la estibamina (hidruro de antimonio). ¿Cómo se producen los espejos de arsénico y de antimonio?

923. ¿Qué compuesto del arsénico se obtendrá al tratar As_2O_3 con ácido sulfúrico diluido y cinc. Escribir la ecuación de la reacción.

924. Comparar las propiedades físicas y químicas de los compuestos hidrogenados de los elementos del subgrupo del

nitrógeno, señalando cómo varían: a) las temperaturas de ebullición y de fusión; b) la estabilidad térmica; c) las propiedades de oxidación-reducción; d) las propiedades ácido-básicas. Nombrar las causas que provocan estas variaciones.

925. ¿Cómo varían las propiedades ácido-básicas en la serie de hidróxidos de arsénico(III), antimonio(III) y bismuto(III)? ¿Cómo separar uno del otro $Sb(OH)_3$ y $Bi(OH)_3$ poco solubles?

926. ¿Por qué la disolución de $SbCl_3$ se enturbia al diluirla con agua? ¿Cómo volver a hacerla transparente sin recurrir a la filtración? Escribir las ecuaciones moleculares y iónicas de las reacciones que proceden.

927. ¿Qué sustancias se forman al tratar As_2O_3 con HNO_3 concentrado? Escribir la ecuación de la reacción.

928. ¿Qué sustancias se denominan tioácidos? Expresar por medio de ecuaciones iónicas las reacciones de obtención de las sales amónicas de los ácidos tioarsenioso y tioantimónico.

929. La mezcla de sulfuros As_2S_3, Sb_2S_3 y Bi_2S_3 se ve tratada con una disolución de sulfuro de sodio. ¿Qué sulfuro quedó sin disolver? Escribir las ecuaciones de las reacciones de disolución de los sulfuros.

930. Escribir las ecuaciones de las reacciones consecutivas con cuya ayuda se pueden obtener: a) el tioantimonito de sodio a partir de $SbCl_3$; b) el tioarseniato a partir de Na_3AsO_4.

931. El bismuto se disuelve fácilmente en el ácido nítrico diluido, pero no se disuelve en el ácido clorhídrico y en el sulfúrico diluido. ¿Qué conclusión se puede sacar, basándose en este hecho, respecto a la posición del bismuto en la serie electromotriz?

932. ¿Cómo se puede obtener el bismutato de sodio? ¿Qué propiedades posee este compuesto? Escribir la ecuación de la reacción de interacción del bismutato de sodio con el nitrato de manganeso(II) en medio nítrico.

933. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $SbCl_3 + HCl + Zn \rightarrow$

b) $AsH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3AsO_4 +$

c) $Sb_2S_3 + HNO_3$ (conc.) $\rightarrow$

d) $As_2S_3 + (NH_4)_2S \rightarrow$

e) $Sb_2S_3 + (NH_4)_2S_2 \rightarrow$

f) $BiCl_3 + K_2SnO_2 + KOH \rightarrow Bi +$

g) $Bi(OH)_3 + Br_2 + KOH \rightarrow KBiO_3 +$

h) $NaBiO_3 + Mn(NO_3)_2 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 +$

934. ¿Cuáles de las moléculas enumeradas son paramagnéticas: a) NO; b) NO_2; c) N_2O_3; d) N_2O_4; e) N_2O_5; f) N_2O?
Debido a que: 1) el cloro es oxidante; 2) el nitrógeno posee un par de electrones no compartido; 3) la molécula es paramagnética y el nitrógeno es tetracovalente; 4) la molécula es paramagnética y la covalencia del nitrógeno es menor que cuatro; 5) la molécula es diamagnética y la covalencia del nitrógeno es menor que cuatro.

935. ¿Cuáles de los compuestos enumerados pueden adicionar cloro: a) NO_2; b) NH_3; c) NO; d) NH_2OH?
Debido a que: 1) el cloro es oxidante; 2) el nitrógeno tiene un par de electrones no compartido; 3) la molécula es paramagnética, y el nitrógeno es tetracovalente; 4) la molécula es paramagnética, y la covalencia del nitrógeno es menor que cuatro; 5) la molécula es diamagnética, y la covalencia del nitrógeno es menor que cuatro.

936. ¿Cuáles de los compuestos enumerados son capaces de realizar la reacción de dimerización: a) NO_2; b) NOCl; c) N_2H_4; d) N_2O?
Debido a que: 1) el grado de oxidación del nitrógeno en este compuesto no es máximo; 2) el nitrógeno tiene un par no compartido de electrones; 3) la molécula es paramagnética.

937. ¿Para cuáles de las sustancias enumeradas son características las reacciones de oxidación-reducción intramolecular: a) KNO_2; b) KNO_3; c) $(NH_4)_2Cr_2O_7$; d) $(NH_4)_3PO_4$?
Debido a que: 1) en la sustancia dada el nitrógeno acusa una dualidad oxidante-reductora; 2) durante la descomposición se desprenden productos gaseosos; 3) en la molécula, además del átomo de nitrógeno oxidante, está presente el átomo reductor; 4) en la molécula, además del átomo de nitrógeno reductor, está presente el átomo oxidante.

938. ¿Cuál es la reacción del medio en la disolución de cloruro de hidroxilamonio: a) ácida; b) neutra; c) alcalina?
Debido a que: 1) en la composición de la molécula entra el grupo OH; 2) tiene lugar la hidrólisis de la sal; 3) el nitrógeno en este compuesto es tetracovalente y no adiciona el ion hidrógeno.

939. ¿Con cuáles de las sustancias enumeradas reacciona el ácido nítrico concentrado: a) con P_2O_5; b) HCl; c) Cl_2; d) I_2; e) CaO; f) Cu; g) Al; h) CO_2; i) HPO_3?

En este caso el ácido nítrico acusa: 1) propiedades ácidas; 2) propiedades oxidantes; 3) no acusa ni unas ni otras propiedades.

940. ¿Cuáles de las reacciones enumeradas pueden utilizarse para la obtención del ácido metafosfórico?

a) $P_2O_5 + H_2O \xrightarrow{20\ ^\circ C}$

b) $P + HNO_3\ (conc.) \rightarrow$

c) $H_3PO_4 \xrightarrow{calentamiento}$

d) $P_2O_5 + H_2O \xrightarrow{80\ ^\circ C}$

941. ¿Cuáles de las reacciones enumeradas pueden utilizarse para la obtención del ácido fosfórico?

a) $P_2O_5 + H_2O \xrightarrow{20\ ^\circ C}$

b) $P_2O_5 + H_2O \xrightarrow{80\ ^\circ C}$

c) $P + HNO_3\ (conc.) \rightarrow$

942. ¿Qué relación de los pH de las disoluciones de sales $SbCl_3(pH_1)$ y $BiCl_3(pH_2)$ de igual concentración molar es válida: a) $pH_1 < pH_2$; b) $pH_1 = pH_2$; c) $pH_1 > pH_2$? Debido a que: 1) el grado de hidrólisis depende de la concentración de la disolución; 2) la sal formada por la base más débil se hidroliza en mayor grado.

6. Carbono y silicio

943. Caracterizar las modificaciones alotrópicas del carbono y señalar la causa de la diferencia en sus propiedades.

944. ¿Qué tipos de hibridación de los orbitales atómicos son característicos para el carbono? Describir desde las posiciones del método del enlace de valencia la estructura de las moléculas de CH_4, C_2H_6, C_2H_4 y C_2H_2.

945. Caracterizar las propiedades físicas y químicas del dióxido de carbono y los campos de su utilización práctica. Escribir las ecuaciones de las reacciones de interacción del CO_2 con la disolución de álcali con escasez de CO_2 y con su exceso.

946. ¿Qué equilibrios se establecen en la disolución acuosa de CO_2? ¿Cómo influye el aumento de la temperatura de la disolución en el desplazamiento de estos equilibrios? ¿Es posible preparar una disolución 1 N de ácido carbónico?

947. ¿Es posible obtener una disolución neutra añadiendo a la disolución de ácido carbónico una cantidad estrictamente equivalente de álcali? Argumentar la respuesta.

948. ¿Por qué en la obtención del dióxido de carbono a partir de mármol se trata con el ácido clorhídrico y no con el sulfúrico? ¿Qué volumen de CO_2 (las condiciones son normales) se puede obtener a partir de 1 kg de mármol que contiene un 96% (en masa) de $CaCO_3$?

949. Escribir las ecuaciones moleculares e iónicas de la hidrólisis de Na_2CO_3, $KHCO_3$ y $(NH_4)_2CO_3$. Indicar la reacción del medio.

950. Calcular el pH de una disolución 0,01 *M* de carbonato de potasio.

951. Para obtener el carbonato sódico (sosa) la disolución de NaOH se dividió en dos porciones iguales, una de éstas se saturó de CO_2 y, después, se mezcló con otra porción. ¿Qué sustancia se formó después de saturar la primera porción? ¿Qué reacción tuvo lugar al mezclar la primera porción con la segunda? Escribir las ecuaciones de las reacciones.

952. ¿De qué modo, por vía química, se puede liberar el CO_2 de la impureza de SO_2?

953. ¿De qué modo se obtiene el carbonato sódico (sosa) por el método del amoníaco? ¿Tiene importancia o no el orden de saturación de la disolución (¿qué disolución?) con el dióxido de carbono y amoníaco? Es posible obtener, empleando un método análogo, el carbonato potásico (potasa)? Argumentar la respuesta.

954. ¿Qué volumen de CO_2 (las condiciones son normales) se puede obtener a partir de 210 *g* de $NaHCO_3$: a) por calcinación; b) por tratamiento con un ácido?

955. Describir las propiedades del óxido de carbono(II) señalado: a) la estructura electrónica de la molécula desde las posiciones del método del enlace de valencia y el de los orbitales moleculares; b) el comportamiento respecto al agua y a las disoluciones acuosas de ácidos y álcalis; c) las propiedades de oxidación-reducción.

956. ¿En qué casos durante la combustión del carbón se forma CO? ¿Por qué a medida que se debilita la incandescencia de las ascuas disminuye el peligro de aparición del tufo del carbón cuando se cierra la portezuela de la estufa? Para argumentar la respuesta hacer uso de los datos de la tabla 5 del Apéndice.

957. Basándose en $\Delta H°$ de formación de CO_2, CO y vapor de agua, demostrar que el proceso de obtención del gas de generador es exotérmico y el del gas de agua endotérmico.

958. El carburo de calcio se obtiene de acuerdo con el esquema $CaO + C \rightarrow CaC_2 + CO$. Calcular la masa de CaO

necesaria para obtener 6,4 t de CaC_2. ¿Qué volumen de CO se forma en este caso (las condiciones son normales)?

959. Indicar la composición y las propiedades del ácido cianhídrico. ¿Por qué las sales de este ácido es necesario conservar en recipientes densamente cerrados? Ilustrar la respuesta con ecuaciones de las reacciones.

960. Dar una breve característica del silicio señalando: a) la estructura electrónica del átomo y sus posibilidades de valencia; b) las propiedades químicas del silicio libre.

961. Caracterizar las propiedades físicas y químicas del dióxido de silicio, así como su comportamiento respecto al agua, a los ácidos y álcalis.

962. ¿En qué dirección y debido a qué causa tendrá lugar el desplazamiento de los equilibrios: a) durante la saturación con dióxido de carbono de una disolución acuosa de silicato sódico; b) durante la calcinación de la mezcla de Na_2CO_3 y de SiO_2?

963. ¿Qué ácido no se puede conservar ni en vasos de vidrio común ni en los de vidrio de cuarzo? ¿Cuán es la razón de ello?

964. Escribir las ecuaciones de la hidrólisis de los halogenuros de silicio. ¿En qué consiste la particularidad de la hidrólisis de SiF_4? ¿Puede o no desarrollarse la hidrólisis de CCl_4 de acuerdo con este esquema? Argumentar la respuesta.

965. Escribir la ecuación de la hidrólisis de Na_2SiO_3. ¿Cómo cambiará el grado de hidrólisis de Na_2SiO_3 al añadir a la disolución cloruro de amonio?

Preguntas para autocontrol

966. ¿Por medio de qué tipo de hibridación de los orbitales atómicos del carbono se puede describir la estructura de la molécula de CO_2: a) sp; b) sp^2; c) sp^3; d) la hibridación no tiene lugar?
Debido a que: 1) la covalencia del carbono en este compuesto es igual a cuatro; 2) la molécula es apolar; 3) el orden del enlace carbono—oxígeno es mayor que la unidad.

967. ¿Cuáles de los gases enumerados, al dejarlos pasar a través de la disolución de álcali, entran en reacción con éste: a) CO; b) CO_2; c) HCN; d) CF_4?

7. Metales del primer grupo del sistema periódico

968. ¿Cómo varían los radios y los potenciales de ionización de los átomos de metales alcalinos con el crecimiento del número atómico de los elementos? Dar la explicación de

las regularidades observadas basándose en la estructura electrónica de los átomos.

969. ¿Cómo se puede explicar el diferente orden en la disposición de los metales alcalinos en la serie electromotriz y en el sistema periódico?

970. ¿Cómo y por qué varían las propiedades básicas en la serie LiOH—CsOH?

971. ¿Cómo se pueden explicar las diferencias en las propiedades de los elementos de los subgrupos principal y secundario del grupo I?

972. ¿Por qué el radio del ion Cu^+ es menor que el del ion K^+? ¿Cuál de estos iones posee mayor capacidad de polarización?

973. ¿En qué el método electrolítico de obtención de metales alcalinos se diferencia del método electrolítico de obtención de álcalis cáusticos? ¿Qué procesos electroquímicos tienen lugar en uno y en otro caso?

974. ¿De qué manera, por medio del electrólisis, a partir de las disoluciones de cloruro de potasio obtener el hidróxido, el hipoclorito y el clorato potásicos? Escribir las ecuaciones de las reacciones que se desarrollan.

975. El hidróxido de sodio que está en venta, con frecuencia, contiene como impureza una cantidad considerable de sosa. ¿Cómo detectar esta impureza? ¿Cómo liberar de esta impureza la disolución de NaOH? Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes?

976. Al reaccionar 10 g de amalgama de sodio con agua se obtuvo una disolución de álcali. Para neutralizar esta disolución se necesitaron 50 ml de disolución 0,5 N de ácido. Determinar el tanto por ciento (en masa) de sodio en la amalgama.

977. A partir de una muestra pesada de la mezcla de KCl y NaCl cuya masa total es de 0,1225 g se obtuvo el precipitado de AgCl de 0,2850 g de masa. Calcular el tanto por ciento (en masa) de KCl y NaCl en la mezcla.

978. Escribir las ecuaciones de las reacciones de obtención, a partir del carbonato de sodio: a) de silicato de sodio; b) de acetato de sodio; c) de nitrato de sodio; d) de hidrosulfato de sodio; e) de sulfito de sodio.

979. Durante la descomposición de $KClO_3$ se obtuvieron 3,36 l de oxígeno (las condiciones son normales). ¿Qué cantidad de calor se liberó en este caso?

980. ¿Qué volumen de hidrógeno medido a 25°C y la presión de 755 mm de Hg (100,7 kPa) se desprenderá al reaccionar con agua 1 g de aleación compuesta por 30% (en masa) de potasio y 70% (en masa) de sodio?

981. Calcular la cantidad de calor que se liberará a la temperatura de 25°C al reaccionar 8 g de hidruro de sodio con agua. Las entalpías tipo de formación de NaH y de NaOH se deben tomar iguales a −56,4 y −425,6 kJ/mol, respectivamente.

982. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $Na_2O_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$

b) $Li_3N + H_2O \rightarrow$

c) $K + O_2$ (exceso) $\rightarrow$

d) $KNO_3 \xrightarrow{\text{calentamiento}}$

983. Nombrar las aleaciones más importantes de cobre, señalando su composición aproximada.

984. Escribir las ecuaciones de las reacciones del cobre con el ácido nítrico diluido (1 : 2) y concentrado. ¿Por qué el cobre no se disuelve en ácido clorhídrico?

985. ¿Cómo interaccionan las sales de cobre con las disoluciones de álcalis y de hidróxido de amonio?

986. ¿Qué procesos se desarrollan durante la electrólisis de las disoluciones de sulfato de cobre: a) con electrodos de cobre; b) con los de platino?

987. ¿En qué consiste el proceso de refinación del cobre? ¿Qué ocurre en este caso con las impurezas de metales más activos (Zn, Ni) y menos activos (Ag, Hg) contenidas en el cobre bruto?

988. Escribir las ecuaciones de las reacciones de disolución del hidróxido de cobre en ácido y en disolución de amoníaco.

989. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow$

b) $AgBr + Na_2S_2O_3$ (exceso) $\rightarrow$

c) $Cu + KCN + H_2O \rightarrow$

990. Por qué el amoniacato de plata es inestable en medios ácidos?

991. ¿Cómo se puede explicar el hecho de que al tratar con el cloruro de sodio una disolución de la sal $K[Ag(CN)_2]$ no se forma el precipitado de cloruro de plata, mientras que el sulfuro de sodio produce con la misma disolución el precipitado de Ag_2S?

992. Explicar por qué AgCl, AgBr y AgI se disuelven bien en la disolución de KCN, en tanto que en la disolución de amoníaco sólo se disuelven AgCl y AgBr.

993. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $Au(OH)_3 + HCl$ (conc.) →

b) $AuCl_3 + H_2O_2 + KOH$ →

c) $AuCl_3 + SnCl_2 + H_2O$ →

d) $Au + NaCN + O_2 + H_2O$ →

e) $Au + HCl + HNO_3 \rightarrow H[AuCl_4] +$

994. ¿En cuál de los compuestos —KCl o AgCl— el enlace químico reviste el carácter más covalente? ¿Cómo se puede explicar este hecho?

995. Se disolvió en ácido nítrico un pedacito de moneda de plata de 0,300 g de masa, de la disolución obtenida precipitó la plata en forma de AgCl. La masa del precipitado, después de lavar y secarlo, resultó igual a 0,199 g. Hallar el tanto por ciento (en masa) de plata contenida en la moneda?

996. Durante el análisis, a partir de una muestra pesada de latón de 1,6645 g de masa se obtuvieron 1,3466 g de $Cu(SCN)_2$ y 0,0840 g de SnO_2. Calcular la fracción molar de cobre, estaño y cinc en la muestra analizada.

Preguntas para autocontrol

997. ¿Cuáles de los compuestos enumerados reaccionan con la disolución de amoníaco: a) $Cu(OH)_2$; b) AgCl; c) AgI?

998. ¿Cuál es la reacción del medio en la disolución de carbonato de potasio: a) ácida; b) neutra; c) alcalina?

999. ¿Con cuáles de las sustancias enumeradas reacciona el HNO_3 concentrado: a) NaOH; b) CuO; c) Ag; d) KCl? En este caso el ácido nítrico manifiesta: 1) propiedades ácidas; 2) propiedades oxidantes.

1000. ¿Cuál es la relación entre los pH de las disoluciones isomolares de $NaHSO_3$(pH_1) y Na_2SO_3(pH_2): a) $pH_1 > pH_2$; b) $pH_1 = pH_2$; c) $pH_1 < pH_2$?

1001. ¿Cuáles de las sustancias mencionadas, al añadirlas, intensificarán la hidrólisis del carbonato de sodio: a) NaOH; b) $ZnCl_2$; c) H_2O; d) K_2S?

1002. Durante la electrólisis de la disolución acuosa de NaOH en el ánodo se desprendieron 2,8 l de oxígeno (las condiciones son normales). ¿Qué cantidad de hidrógeno se desprenderá en el cátodo: a) 2,8 l; b) 5,6 l; c) 11,2 l; d) 22,4 l?

1003. ¿Cuáles son los productos de la reacción del yoduro de potasio y de cloruro de cobre(II) si

$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftarrows CuI \quad \varphi^\circ = 0{,}86\ V$

$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^- \quad \varphi^\circ = 0{,}54\ V$

$Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^- \quad \varphi^\circ = 1{,}36\ V$

a) CuI_2 y Cl_2; b) CuI_2 y KCl; c) CuI y Cl_2; d) CuI e I_2; e) la reacción es imposible.

8. Metales del segundo grupo del sistema periódico. Dureza del agua

1004. Analizar las particularidades de la estructura de los átomos de los elementos del grupo II. ¿Cómo varía el primer potencial de ionización con el aumento del número atómico de los elementos en los subgrupos principal y secundario?

1005. ¿Por qué el primer potencial de ionización del átomo de berilio (9,32 V) es más alto que el del átomo de litio (5,39 V), mientras que el segundo potencial de ionización (18,21 V) es más bajo que el del átomo de litio (75,64 V)?

1006. ¿Cómo y por qué varían las propiedades básicas de los hidróxidos de metales del subgrupo principal del grupo II en la serie $Be(OH)_2$—$Ba(OH)_2$?

1007. ¿En qué se revela el parecido de las propiedades químicas del berilio y del aluminio? ¿Cómo se explica este parecido?

1008. Describir la estructura electrónica y la geométrica de la molécula de $BeCl_2$. ¿En qué estado de hibridación se encuentra el átomo de berilio en esta molécula? ¿Cómo cambiará el tipo de hibridación durante la transición de $BeCl_2$ al estado sólido?

1009. Escribir las fórmulas del tetrahidroxiberilato de potasio y de tetrafluoroberilato de sodio. ¿Cómo se pueden obtener estos compuestos?

1010. ¿Es estable o no el calcio en la atmósfera de oxígeno, flúor, nitrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua? Fundamentar la respuesta mediante el cálculo de la variación de la función de Gibbs en los procesos correspondientes.

1011. ¿Es posible obtener el calcio por reducción de su óxido con aluminio? Fundamentar la respuesta calculando la función de Gibbs de la reacción.

1012. Escribir las ecuaciones de las reacciones del hidruro de calcio con: a) el oxígeno; b) el agua.

1013. Calcular ΔG°_{298} de la reacción de combustión del magnesio en el dióxido de carbono. ¿Es posible el desarrollo espontáneo de esta reacción?

1014. ¿Qué productos se forman durante la combustión del magnesio en el aire? Escribir las ecuaciones de sus reacciones con agua.

1015. Valiéndose de los datos de la tabla 5 del Apéndice calcular qué cantidad de calor se libera al apagar 1 kg de cal.

1016. ¿El desarrollo de cuál de las dos reacciones posibles

a) $N_2O + 3Mg = Mg_3N_2 + {}^1/_2O_2$

b) $N_2O + Mg = MgO + N_2$

es más probable durante la interacción del magnesio con N_2O? Fundamentar la respuesta con el cálculo correspondiente.

1017. Al calcinar 30 g de hidrato cristalino de sulfato de calcio se desprenden 6,28 g de agua. ¿Cuál es la fórmula del hidrato cristalino?

1018. Al disolver en un ácido 5 g de CaO que contenía la impureza de $CaCO_3$ se desprendieron 140 ml de gas medido en las condiciones normales. ¿Qué porcentaje de $CaCO_3$ (en masa) contenía la pesada inicial?

1019. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $Ba(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow$

b) $Be + NaOH \rightarrow$

c) $BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

d) $Mg + HNO_3$ (diluido) $\rightarrow$

e) $BaO_2 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

1020. Aducir ecuaciones de las reacciones que evidencian el carácter anfótero de los hidróxidos de berilio y cinc.

1021. Comparar la actitud de cinc, cadmio y mercurio respecto a los ácidos diluidos y concentrados: a) al ácido clorhídrico; b) al ácido sulfúrico; c) al ácido nítrico. Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes.

1022. ¿Qué ocurre al tratar los hidróxidos de cinc y cadmio con disoluciones: a) de álcali; b) de amoníaco?

1023. Al calcinar 1,56 g de mezcla de carbonato de cinc con óxido de cinc se obtuvieron 1,34 g de óxido de cinc. Calcular la composición de la mezcla inicial (en tanto por ciento en masa).

1024. Hallar la cantidad de calor que se absorberá al reducir con grafito 1 kg de óxido de cinc. Despreciar la dependencia de la entalpía de reacción respecto a la temperatura.

1025. Un pedacito de latón fue disuelto en ácido nítrico. La disolución obtenida se dividió en dos partes: se añadieron a una un exceso de amoníaco, y a la otra, un exceso de álcali. Tratándose de ambos casos, ¿dónde se encuentran el cinc y el cobre: en la disolución o en el precipitado, y en forma de qué compuestos?

1026. El mercurio metálico, con frecuencia, contiene impurezas de metales «no nobles»: de cinc, estaño y plomo. Para eliminarlos el mercurio se trata con la disolución de $Hg(NO_3)_2$. ¿En qué se basa este procedimiento de purificación del mercurio?

1027. ¿Cómo se puede explicar la pequeña disociación del cloruro de mercurio(II) en la disolución?

1028. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $Zn + NaOH \rightarrow$

b) $Zn + NaNO_3 + NaOH \rightarrow NH_3 +$

c) $Hg + HNO_3$ (exceso) $\rightarrow$

d) Hg (exceso) $+ HNO_3 \rightarrow$

e) $Hg(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow$

f) $Hg(NO_3)_2 + KI$ (exceso) $\rightarrow$

1029. ¿La presencia de qué sales en el agua natural condiciona su dureza? ¿Qué reacciones químicas se desarrollan al añadir al agua dura: a) Na_2CO_3; b) NaOH; c) $Ca(OH)_2$? Analizar los casos de dureza permanente y temporal.

1030. ¿Cuántos gramos de $Ca(OH)_2$ es necesario añadir a 1000 l de agua para eliminar la dureza temporal igual a 2,86 mequiv.g/l?

1031. Calcular la dureza temporal del agua si se conoce que para la reacción con el hidrocarbonato contenido en 100 ml de esta agua se necesitaron 5 ml de una disolución 0,1 N de HCl.

1032. ¿A qué es igual la dureza temporal del agua, 1 l de la cual contiene 0,146 g de hidrocarbonato de magnesio?

1033. La dureza del agua que contiene solamente el hidrocarbonato de calcio es igual a 1,785 mequiv.g/l. Determinar la masa del hidrocarbonato en 1 l de agua.

1034. ¿Qué cantidad de carbonato de sodio debe añadírse a 5 l de agua para eliminar la dureza total igual a 4,60 mequiv/l?

1035. 1 l de agua contiene 38 mg de iones Mg^{2+} y 108 mg de iones Ca^{2+}. Calcular la dureza total del agua.

1036. Al hervir 250 ml de agua que contenía hidrocarbonato de calcio se formó un precipitado de 3,5 kg de masa. ¿A qué es igual la dureza del agua?

1037. ¿En qué consiste el método de intercambio iónico de eliminación de la dureza del agua?

Preguntas para autocontrol

1038. ¿Con cuáles de las sustancias enumeradas reaccionará el ácido clorhídrico: a) Zn; b) Hg; c) HgS; d) $Cd(OH)_2$; e) $Zn(NO_3)_2$; f) $Zn(OH)_2$?

1039. ¿Con cuáles de los compuestos enumerados reacciona $Zn(OH)_2$: a) NaCl; b) H_2SO_4; c) NH_4OH; d) KOH; e) $Fe(OH)_3$?

1040. ¿En qué disoluciones resultan más expresas las propiedades reductoras del cinc, si

$$Zn^{2+} + 2e^- = Zn \qquad \varphi^\circ = -0{,}76 \text{ V}$$

$$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- = Zn + 4OH^- \qquad \varphi^\circ = -1{,}26 \text{ V}$$

a) en ácidas; b) en alcalinas?

1041. Los valores de los potenciales normales de electrodo de los sistemas Zn/Zn^{2+} y Cd/Cd^{2+} son iguales a $-0{,}76$ V y $-0{,}40$ V, respectivamente. ¿Qué reacción se verifica espontáneamente en una pila galvánica de cadmio y cinc: a) $Zn + Cd^{2+} = Cd + Zn^{2+}$; b) $Cd + Zn^{2+} = Zn + Cd^{2+}$?

1042. En una pila galvánica se desarrolla espontáneamente la reacción $Fe + Cd^{2+} \rightarrow Cd + Fe^{2+}$. ¿Cuál de los electrodos sirve de ánodo: a) de hierro; b) de cadmio?

1043. Basándose en la posición de Mg y Be en el sistema periódico señalar qué relación entre las constantes de hidrólisis de las sales $MgCl_2$ y $BeCl_2$ es válida: a) $K_{MgCl_2} > K_{BeCl_2}$; b) $K_{MgCl_2} = K_{BeCl_2}$; c) $K_{MgCl_2} < K_{BeCl_2}$.

9. Elementos del tercer grupo del sistema periódico

1044. Examinar las particularidades de la estructura de los átomos de los elementos del subgrupo principal del grupo III. ¿Qué estados de valencia son característicos para estos elementos? ¿Cómo varían sus propiedades con el crecimiento del número atómico del elemento?

1045. ¿En qué se manifiesta y cómo se explica el parecido de las propiedades químicas del boro y del silicio?

1046. Describir la estructura electrónica del diborano. ¿Son iguales o no las propiedades de todos los átomos de hidrógeno que entran en la composición de la molécula de B_2H_6? Argumentar la respuesta.

1047. ¿Qué modificaciones experimenta el ácido ortobórico al calentarlo? Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes.

1048. Escribir las fórmulas del metaborato, tetraborato y boruro de sodio.

1049. ¿Por qué el aluminio desplaza el hidrógeno a partir del agua solamente al añadir un álcali? Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes.

1050. Escribir las ecuaciones de las reacciones del sulfato de aluminio con las disoluciones: a) de $(NH_4)_2S$; b) de Na_2CO_3; c) de KOH (en exceso).

1051. ¿Qué masa de nitruro de aluminio es necesaria para la obtención de 3 l de amoníaco (las condiciones son normales)?

1052. ¿Cuál es la diferencia en la acción del exceso de disoluciones acuosas de NH_3 y NaOH sobre la disolución de $AlCl_3$? Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes.

1053. Valiéndose de los datos de la tabla 5 del Apéndice establecer si es posible el desarrollo espontáneo de la reacción $4Al + 3CO_2 = 2Al_2O_3 + 3C$.

1054. Durante el funcionamiento de la pila galvánica

$$Al \mid Al_2(SO_4)_3 \parallel Cr_2(SO_4)_3 \mid Cr$$

31,2 g de cromo se redujeron a metal libre. Determinar cuánto disminuyó la masa del electrodo de aluminio.

1055. Comparar las masas del hidruro de calcio y del aluminio metálico que se necesitan para la obtención de 50 l de hidrógeno.

1056. ¿De qué modo, a partir de alumbre de aluminio y amonio, se pueden obtener: a) el hidróxido de aluminio; b) el sulfato de bario; c) el aluminato de potasio? Escribir las ecuaciones de las reacciones correspondientes.

1057. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $B + HNO_3$ (conc.) $\rightarrow$

b) $Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow$

c) $H_3BO_3 + NaOH \rightarrow$

d) $Al_2(SO_4)_3 + Na_2S + H_2O \rightarrow$

e) $Al + NaOH + H_2O \rightarrow$

f) $AlCl_3 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$

1058. ¿Qué números de oxidación son característicos para los elementos del subgrupo del galio? ¿Qué número de oxidación tienen los compuestos más estables de galio e indio y qué, los de talio?

1059. ¿Cómo se explica la propensión de las moléculas de halogenuros de aluminio a la dimerización?

1060. Calcular la solubilidad de Tl_2CrO_4 si a 20°C el valor del producto de solubilidad de esta sal es igual a $9{,}8 \cdot 10^{-13}$.

1061. ¿Cómo se explica el parecido de las propiedades químicas de los lantánidos?

1062. ¿Qué es la contracción lantánida? ¿Cómo influye ésta en las propiedades de los elementos *d* del sexto período?

Preguntas para autocontrol

1063. ¿Puede tener lugar la reacción entre BF_3 y NH_3: a) puede; b) no puede?
Debido a que: 1) en la molécula de NH_3 la capa electrónica exterior del átomo de nitrógeno está llena totalmente de electrones; 2) entre las moléculas de NH_3 y BF_3 es posible la formación del enlace de acuerdo con el mecanismo dador-aceptor.

1064. ¿Con cuáles de los compuestos enumerados a continuación reaccionará KOH: a) H_3BO_3; b) $Na_2B_4O_7$; c) Al_2O_3; d) $AlCl_3$; e) $Ga(OH)_3$?

1065. ¿Qué sustancias, al añadirlas, intensificarán la hidrólisis de $AlCl_3$: a) H_2SO_4; b) $ZnCl_2$; c) $(NH_4)_2S$; d) Zn?

1066. ¿Qué productos se forman durante la reacción de $AlCl_3$ y Na_2CO_3 en disolución acuosa: a) $Al(OH)_3$ y CO_2; b) $Al_2(CO_3)_3$ y NaCl?

1067. ¿Con cuáles de las sustancias enumeradas a continuación reaccionará el HNO_3 concentrado: a) B; b) Al; c) $Al(OH)_3$; d) $Na_2B_4O_7$?

10. Metales de los grupos cuarto, quinto, sexto y séptimo del sistema periódico

1068. Caracterizar la actitud del plomo respecto al aire, agua y ácidos. ¿Por qué el plomo no se disuelve en ácidos clorhídrico y sulfúrico diluidos, aunque en la serie electromotriz se dispone ante el hidrógeno.

1069. Nombrar los óxidos de germanio, de estaño y de plomo. ¿Cómo varían las propiedades ácido-básicas de los hidróxidos en las series $Ge(OH)_2$—$Pb(OH)_2$ y $Ge(OH)_4$—$Pb(OH)_4$?

1070. ¿Cómo varían las propiedades de oxidación-reducción de los compuestos en las series Ge(II)—Pb(II) y Ge(IV)—Pb(IV)?

1071. La aleación de plomo y estaño se calentó con HNO_3 concentrado hasta cesar la reacción. El precipitado no disuelto fue filtrado, desecado y calcinado. ¿Cuál es la composición del residuo? ¿Qué se encuentra en la disolución?

1072. ¿Por qué los óxidos de plomo Pb_2O_3 y Pb_3O_4 se denominan mixtos? Indicar los números de valencia o de oxidación del plomo en estos óxidos.

1073. ¿Por qué al preparar la disolución de $SnCl_2$ el agua se acidula con ácido clorhídrico?

1074. ¿Cómo obtener, a partir del estaño metálico, el tioestannato de sodio?

1075. Valiéndose de los datos de la tabla 5 del Apéndice y basándose en el análisis del proceso $2MO + O_2 = 2MO_2$ hacer la conclusión acerca de la estabilidad relativa de los distintos estados de oxidación del estaño y del plomo.

1076. ¿Cómo se obtienen los ácidos α-estánnico y β-estánnico? ¿Cuáles son las diferencias en sus propiedades?

1077. Escribir las fórmulas del tetrahidroxiestannato(II), hexahidroxiestannato(IV), hexahidroxiplumbato(IV), hexahidroxiplumbato(II) y tioestannato de sodio. ¿Cómo se pueden obtener estos compuestos?

1078. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $Ge + HNO_3 \rightarrow$

b) $Sn + HNO_3 \rightarrow$

c) $Sn + KOH \rightarrow$

d) $Pb + KOH \rightarrow$

e) $PbO_2 + HCl \rightarrow$

1079. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $Pb_3O_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$

b) $SnCl_2 + FeCl_3 \rightarrow$

c) $SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

d) $Pb_3O_4 + Mn(NO_3)_2 + HNO_3 \rightarrow$

e) $Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O \rightarrow$

1080. Escribir las ecuaciones de las reacciones que se verifican en los electrodos del acumulador de plomo durante su carga y descarga.

1081. Comparar las propiedades de los elementos del subgrupo del vanadio con las de los elementos: a) del subgrupo principal del grupo V; b) del subgrupo del titanio; c) del subgrupo del cromo.

1082. ¿Cómo se puede explicar la proximidad de los radios atómicos del niobio y del tantalio; del molibdeno y del volframio; del tecnecio y del renio?

1083. Fundamentar el emplazamiento del cromo, molibdeno y volframio en el grupo VI del sistema periódico. ¿En qué se revela el parecido de estos elementos con los del subgrupo principal?

1084. Caracterizar las propiedades del cromo, señalando: a) su posición en el sistema periódico y la estructura del átomo; b) el comportamiento del cromo metálico con

respecto al aire, agua y ácidos; c) la composición y el carácter de los óxidos y los hidróxidos de cromo.

1085. ¿Para qué compuestos del cromo son características las propiedades oxidantes? Aducir ejemplos de las reacciones en las cuales estas propiedades se manifiestan.

1086. ¿En qué medio —ácido o alcalino— resultan máximamente manifiestas las propiedades oxidantes del cromo(VI) y las reductoras del cromo(III). ¿Qué explicación tiene este fenómeno?

1087. ¿Qué ocurre al añadir la disolución de sulfuro de sodio a las disoluciones de: a) cloruro de cromo(II); b) cloruro de cromo(III)? Escribir las ecuaciones de las reacciones.

1088. Escribir las ecuaciones de las reacciones de interacción, en medio alcalino, del cloruro de cromo(III): a) con el bromo; b) con el peróxido de hidrógeno.

1089. ¿Cómo se puede preparar el alumbre de cromo y potasio si como sustancia de partida se toma el dicromato potásico? Hallar la masa de $K_2Cr_2O_7$ necesaria para la obtención de 1 kg de alumbre.

1090. ¿Por qué al reaccionar una sal de bario con las disoluciones de cromato y de dicromato de potasio se forman precipitados de igual composición?

1091. ¿Cuál es la reacción de las disoluciones acuosas de cromato y de dicromato de potasio? Argumentar la respuesta.

1092. ¿Cómo realizar las transformaciones:

$$Cr_2O_3 \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow K_3[Cr(OH)_6]?$$

1093. ¿Qué volumen de cloro (las condiciones son normales) se liberará durante la reacción de un mol de dicromato de sodio con el exceso de ácido clorhídrico?

1094. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $NaCrO_2 + PbO_2 + NaOH \rightarrow$

b) $CrCl_3 + NaBiO_3 + NaOH \rightarrow$

c) $Cr_2(SO_4)_3 + Br_2 + NaOH \rightarrow$

d) $K_2Cr_2O_7 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

e) $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

f) $FeO \cdot Cr_2O_3 + O_2 + K_2CO_3 \rightarrow Fe_2O_3 + K_2CrO_4 + CO_2$

1095. Indicar las diferencias en las estructuras atómicas de los elementos del subgrupo del manganeso y de los halógenos. ¿A qué número de oxidación estos elementos manifiestan el mayor parecido en las propiedades?

1096. ¿Qué masa de permanganato potásico se necesitará para oxidar 7,60 g de $FeSO_4$ en disoluciones neutra y ácida?

1097. Escribir las ecuaciones de las reacciones en las cuales los compuestos del manganeso acusan propiedades: a) oxidantes; b) reductoras; c) oxidantes y reductoras, simultáneamente.

1098. ¿Cómo se pueden obtener los compuestos del manganeso(VI) a partir de los que tienen el número de valencia o de oxidación más alto o más bajo?

1099. Escribir la ecuación de la reacción de descomposición térmica del permanganato potásico. ¿A qué tipo de transformaciones redox pertenece esta reacción?

1100. Es posible o no preparar una disolución que contenga, simultáneamente, Sn^{2+} y Hg^{2+}; Sn^{2+} y Fe^{3+}; SO_3^{2-} y MnO_4^-; $Cr_2O_7^{2-}$ y SO_4^{2-}? Indicar qué combinaciones de iones son imposibles y por qué razón.

1101. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $KMnO_4 + K_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

b) $KMnO_4 + K_2SO_3 + H_2O \rightarrow$

c) $KMnO_4 + K_2SO_3 + KOH \rightarrow$

d) $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

1102. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $KMnO_4 + HCl$ (conc.) $\rightarrow$

b) $KMnO_4 + H_2S + H_2O \rightarrow$

c) $MnO_2 + HCl$ (conc.) $\rightarrow$

d) $KMnO_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$

e) $MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow$

1103. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $KMnO_4 + MnSO_4 + H_2O \rightarrow$

b) $MnSO_4 + NaBrO_3 + HNO_3 \rightarrow$

c) $MnSO_4 + Br_2 + NaOH \rightarrow$

d) $K_2MnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

e) $MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow$

f) $H_2MnO_4 + KNO_2 \rightarrow$

Preguntas para autocontrol

1104. ¿Cuál es la relación entre los pH de las disoluciones isomolares de $Sn(NO_3)_2$ (pH_1) y $Pb(NO_3)_2$ (pH_2): a) $pH_1 > pH_2$; b) $pH_1 = pH_2$; c) $pH_1 < pH_2$?

1105. ¿Cuál es la relación entre los grados de hidrólisis h para las disoluciones isomolares de $CrCl_2$ (h_1) y $CrCl_3$ (h_2): a) $h_1 > h_2$; b) $h_1 = h_2$; c) $h_1 < h_2$?

1106. ¿Cómo disminuir el grado de hidrólisis de $SnCl_2$: a) calentar la disolución; b) añadir ácido; c) disminuir el pH de la disolución?

1107. El hidróxido de plomo(II) puede obtenerse como resultado de interacción: a) del metal libre con el agua; b) del óxido de plomo(II) con el agua; c) de una sal de plomo(II) con el álcali?

1108. ¿Cuál de los procesos se desarrolla en el ánodo de estaño durante la electrólisis de la disolución acuosa de cloruro de estaño(II)?

a) $Sn = Sn^{2+} + 2e^-$ $\varphi^\circ = -0{,}14$ V

b) $2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$ $\varphi^\circ = 1{,}36$ V

c) $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$ $\varphi^\circ = 1{,}23$ V

11. Gases nobles. Metales del octavo grupo

1109. ¿Se puede o no dar el nombre de compuestos químicos a los hidratos de los gases nobles del tipo $Kr \cdot 6H_2O$? Argumentar la respuesta.

1110. ¿De cuántos átomos consta la molécula de argón si su densidad respecto al aire es igual a 1,38?

1111. Calcular el tanto por ciento (en masa) del xenón en el compuesto $Xe[PtF_6]$. Nombrar este compuesto.

1112. ¿Qué números de oxidación son característicos para los metales de la familia del hierro?

1113. Caracterizar el comportamiento del hierro, cobalto y níquel respecto a los ácidos.

1114. Escribir las ecuaciones de las reacciones de los hidróxidos de hierro(III), cobalto(III) y níquel(III) con los ácidos clorhídrico y sulfúrico.

1115. Escribir las ecuaciones de las reacciones de la disolución de Na_2CO_3 con las de $FeCl_3$ y $FeCl_2$.

1116. ¿Cómo se puede transformar: a) la sal de hierro(III) en sal de hierro(II); b) la sal de hierro(II) en sal de hierro(III)? Aducir ejemplos de reacciones.

1117. Valiéndose de los datos de la tabla 5 del Apéndice establecer cuáles de los reductores enumerados pueden reducir Fe_2O_3 a metal libre: a) Zn; b) Ni; c) H_2S.

1118. Durante la fundición del hierro a partir de la magnetita una de las reacciones que se desarrollan en el alto horno se expresa mediante la ecuación: $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$. Valiéndose de los datos de la tabla 5 del Apéndice, determinar el efecto térmico de la reacción. ¿En qué

dirección se desplazará el equilibrio de esta reacción al aumentar la temperatura?

1119. ¿De conformidad con la cuál de las reacciones citadas transcurrirá la disolución del hierro metálico en la disolución de ácido clorhídrico con el pH = 0:

a) $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$;

b) $2Fe + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2$?

1120. ¿Qué aleaciones de hierro y carbono llevan el nombre de aceros y qué el de arrabio o de hierro colado?

1121. Dar el esquema de los procesos químicos que se desarrollan en las diferentes partes del alto horno. ¿Con qué fin durante la fundición del hierro colado se añade a la mena el carbonato de calcio?

1122. Enumerar los procedimientos de transformación del hierro colado en acero conocidos al lector. ¿Qué procesos químicos se desarrollan en este caso?

1123. ¿Se puede o no obtener el sulfuro de hierro(III) por la reacción: a) de las disoluciones de $FeCl_3$ y H_2S; b) de las disoluciones de $Fe(NO_3)_3$ y $(NH_4)_2S$? Argumentar la respuesta.

1124. En disolución acuosa, el sulfato de hierro(II) se oxida por el oxígeno disuelto en agua dando lugar a la formación de una sal básica. Escribir la ecuación de la reacción que se verifica en este caso.

1125. ¿Cómo influye en la corrosión del hierro su contacto con otros metales? ¿Qué metal se destruirá como primero en la superficie dañada del hierro estañado, cincado y niquelado?

1126. ¿Qué compuestos se denominan ferritos y ferratos? Aducir ejemplos.

1127. El hierro contenido en 10 ml de disolución analizada de $FeSO_4$ se oxidó a hierro(III) y se sedimentó en forma de hidróxido. La masa del residuo calcinado resultó igual a 0,4132 g. Calcular la concentración molar de $FeSO_4$ en la disolución inicial.

1128. Describir la estructura electrónica de los carbonilos de hierro y níquel. ¿Qué aplicación tienen estos compuestos?

1129. ¿Cómo varía la estabilidad a la oxidación en la serie Fe(II)—Co(II)—Ni(II)? Cómo varía la capacidad de oxidación en la serie Fe(III)—Co(III)—Ni(III)?

1130. Completar las ecuaciones de las reacciones:

a) $Fe(OH)_2 + Cl_2 + NaOH\ (conc.) \rightarrow$

b) $FeCl_2 + KI \rightarrow$

c) $FeS_2 + HNO_3\ (conc.) \rightarrow$

d) $CoBr_2 + O_2 + KOH + H_2O \rightarrow$

e) $FeSO_3 + HNO_3$ (conc.) $\rightarrow$

f) $Ni(OH)_2 + HCl \rightarrow$

1131. ¿Cómo reaccionan el platino y el paladio con el hidrógeno?

1132. ¿Qué resulta de la interacción del platino con «agua regia»? Escribir la ecuación de la reacción.

1133. Nombrar los compuestos complejos:

a) $[Pd(NH_3)Cl_3]$

b) $K_2[Ru(OH)Cl_5]$

c) $[Rh(NH_3)_3I_3]$

d) $[Pt(NH_3)_4SO_4]Br_2$

e) $(NH_4)_3[RhCl_6]$

f) $Na_2[PdI_4]$

g) $[Os(NH_3)_6]Br_3$

h) $K_2[Ir(NO_2)_4Cl_2]$

Preguntas para autocontrol

1134. ¿Cuál es la relación entre los pH de las disoluciones isomolares de $FeSO_4$ (pH_1) y $Fe_2(SO_4)_3$ (pH_2): a) $pH_1 > pH_2$; b) $pH_1 = pH_2$; c) $pH_1 < pH_2$?
Debido a que: 1) la sal formada por la base más débil se hidroliza en mayor grado; 2) el grado de hidrólisis depende de la concentración de la disolución.

1135. ¿En qué dirección tendrá lugar el desplazamiento del equilibrio en el sistema $2Fe + 3H_2O$ (g.) $\rightleftarrows Fe_2O_3 + 3H_2$ al disminuir la presión: a) a la izquierda; b) a la derecha; c) el equilibrio no se desplazará?

1136. ¿Qué sustancias, al añadirlas, intensificarán la hidrólisis de $FeCl_3$: a) H_2SO_4; b) $ZnCl_2$; c) $(NH_4)_2CO_3$; d) Zn?

1137. ¿Cuáles son los productos de la reacción del carbonato de sodio con la disolución acuosa de $Fe_2(SO_4)_3$: a) $Fe(OH)_3$ y CO_2; b) $Fe_2(CO_3)_3$ y Na_2SO_4?
Debido a que: 1) se desarrolla la reacción de intercambio; 2) tiene lugar el reforzamiento mutuo de la hidrólisis de dos sales.

1138. ¿Con la cuál de las sustancias citadas a continuación reaccionará el sulfato de hierro(III) en la disolución acuosa: a) con NaI; b) con NaBr; c) ni con la primera ni con la segunda; d) tanto con la primera, como con la segunda, si

$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ $\varphi^\circ = 0{,}77$ V

I_2 (crist.) $+ 2e^- = 2I^-$ $\varphi^\circ = 0{,}54$ V

Br_2 (liq.) $+ 2e^- = 2Br^-$ $\varphi^\circ = 1{,}07$ V

1139. ¿Cuál es la fórmula del carbonilo de cobalto: a) $Co(CO)_4$; b) $Co_2(CO)_8$?
Debido a que: 1) el átomo de cobalto en estado normal tiene tres electrones *d* no apareados; b) el átomo de cobalto en estado de excitación tiene cuatro orbitales de valencia libres; 3) en estado de excitación el átomo de cobalto tiene un solo electrón no apareado.

Apéndice

Tabla 1

Algunas unidades del Sistema Internacional (SI)

Magnitud	Unidad	
	nombre	designación
Unidades fundamentales		
Longitud	Metro	m
Masa	Kilogramo	kg
Tiempo	Segundo	s
Intensidad de corriente eléctrica	Amperio	A
Temperatura	Kelvin	K
Cantidad de sustancia	Mol	mol
Unidades derivadas		
Volumen	Metro cúbico	m^3
Densidad	Kilogramo por metro cúbico	kg/m^3
Fuerza, peso	Newton	N
Presión	Pascal	Pa
Energía, trabajo, cantidad de calor	Julio	J
Potencia	Vatio	W
Cantidad de electricidad	Culombio	C
Tensión eléctrica, potencial eléctrico, fuerza electromotriz	Voltio	V

Tabla 2

Correlación entre algunas unidades fuera del sistema y las unidades SI

Magnitud	Unidad	Equivalente en SI
Longitud	Micrón, micra o micrómetro (μm)	$1 \cdot 10^{-6}$ m
	Angström (Å)	$1 \cdot 10^{-10}$ m
Presión	Atmósfera física (atm)	$1{,}01325 \cdot 10^{5}$ Pa
	Milímetro de columna de mercurio (mm de Hg)	133,322 Pa
Energía, trabajo, cantidad de calor	Electronvoltio (eV)	$1{,}60219 \cdot 10^{-19}$ J
	Caloría (cal)	4,1868 J
	Kilocaloría (kcal)	4186,8 J
Momento dipolar	Debye (D)	$3{,}33 \cdot 10^{-30}$ C·m

Tabla 3

Valores de algunas constantes físicas fundamentales

Constante	Designación	Valor numérico
Velocidad de la luz en el vacío	c	$2{,}9979246 \cdot 10^8$ m/s
Constante de Planck	h	$6{,}62618 \cdot 10^{-24}$ J·s
Carga eléctrica elemental	e	$1{,}602189 \cdot 10^{-19}$ C
Constante de Avogadro	N	$6{,}022045 \cdot 11^{23}$ mol^{-1}
Constante de Faraday	F	$9{,}64846 \cdot 10^4$ C/mol
Constante de los gases	R	8,3144 J/(mol·K)

Tabla 4

Nombres de los ácidos más importantes y de sus sales

Ácido	Nombre	
	del ácido	de la sal
$HAlO_2$	Metaalumínico	Metaaluminato
$HAsO_3$	Metaarsénico	Metaarseniato
H_3AsO_4	Ortoarsénico	Ortoarseniato
$HAsO_2$	Metaarsenioso	Metaarsenito
H_3AsO_3	Ortoarsenioso	Ortoarsenito
HBO_2	Metabórico	Metaborato
H_3BO_3	Ortobórico	Ortoborato
$H_2B_4O_7$	Tetrabórico	Tetraborato
HBr	Brombídrico	Bromuro
HOBr	Hipobromoso	Hipobromito
$HBrO_3$	Brómico	Bromato
HCOOH	Fórmico	Formiato
CH_3COOH	Acético	Acetato
HCN	Cianhídrico	Cianuro
H_2CO_3	Carbónico	Carbonato
$H_2C_2O_4$	Oxálico	Oxalato
HCl	Clorhídrico	Cloruro
HOCl	Hipocloroso	Hipoclorito
$HClO_2$	Cloroso	Clorito
$HClO_3$	Clórico	Clorato
$HClO_4$	Perclórico	Perclorato
$HCrO_2$	Metacromoso	Metacromito
H_2CrO_4	Crómico	Cromato
$H_2Cr_2O_7$	Dicrómico	Dicromato
HI	Yodhídrico	Yoduro
HOI	Hipoyodoso	Hipoyodito
HIO_3	Yódico	Yodato

Continuación

Ácido	Nombre del ácido	Nombre de la sal
HIO_4	Peryódico	Peryodato
$HMnO_4$	Permangánico	Permanganato
H_2MnO_4	Mangánico	Manganato
H_2MoO_4	Molíbdico	Molibdato
HN_3	Nitrohídrico	Azida
HNO_2	Nitroso	Nitrito
HNO_3	Nítrico	Nitrato
HPO_3	Metafosfórico	Metafosfato
H_3PO_4	Ortofosfórico	Ortofosfato
$H_4P_2O_7$	Difosfórico (pirofosfórico)	Difosfato (pirofosfato)
H_3PO_3	Fosforoso	Fosfito
H_3PO_2	Hipofosforoso	Hipofosfito
H_2S	Sulfhídrico	Sulfuro
$HSCN$	Tiociánico	Tiocianato
H_2SO_3	Sulfuroso	Sulfito
H_2SO_4	Sulfúrico	Sulfato
$H_2S_2O_3$	Tiosulfúrico	Tiosulfato
$H_2S_2O_7$	Disulfúrico (pirosulfúrico)	Disulfato (pirosulfato)
$H_2S_2O_8$	Peroxodisulfúrico (persulfúrico)	Peroxodisulfato (persulfato)
H_2Se	Selenhídrico	Seleniuro
H_2SeO_3	Selenioso	Selenito
H_2SeO_4	Selénico	Seleniato
H_2SiO_3	Silícico	Silicato
HVO_3	Vanádico	Vanadato
H_2WO_4	Volfrámico	Volframato

Tabla 5

Entalpías tipo de formación ΔH°_{298}, entropías S°_{298} y energías (funciones) de Gibbs de formación ΔG°_{298} de algunas sustancias, a 298 K (25 °C)

Sustancia	ΔH°_{298}, kJ/mol	S°_{298}, J/(mol·K)	ΔG°_{298}, kJ/mol
Al_2O_3 (crist)	—1676,0	50,9	—1582,0
C (grafito)	0	5,7	0
CCl_4 (líq.)	—135,4	214,4	—64,6
CH_4 (g.)	—74,9	186,2	—50,8

Sustancia	ΔH°_{298}, kJ/mol	S°_{298}, J/(mol·K)	ΔG°_{298}, kJ/mol
C_2H_2 (g.)	226,8	200,8	209,2
C_2H_4 (g.)	52,3	219,4	68,1
C_2H_6 (g.)	—89,7	229,5	—32,9
C_6H_6 (liq.)	82,9	269,2	129,7
C_2H_5OH (liq.)	—277,6	160,7	—174,8
$C_6H_{12}O_6$ (glucosa)	—1273,0	—	—919,5
CO (g.)	—110,5	197,5	—137,1
CO_2 (g.)	—393,5	213,7	—394,4
$CaCO_3$ (crist.)	—1207,0	88,7	—1127,7
CaF_2 (crist.)	—1214,6	68,9	—1161,9
Ca_3N_2 (crist.)	—431,8	105	—368,6
CaO (crist.)	—635,5	39,7	—604,2
$Ca(OH)_2$ (crist.)	—986,6	76,1	—896,8
Cl_2 (g.)	0	222,9	0
Cl_2O (g.)	76,6	266,2	94,2
ClO_2 (g.)	105,0	257,0	122,3
Cl_2O_7 (liq.)	251,0	—	—
Cr_2O_3 (crist.)	—1440,6	81,2	—1050,0
CuO (crist.)	—162,0	42,6	—129,9
FeO (crist.)	—264,8	60,8	—244,3
Fe_2O_3 (crist.)	—822,2	87,4	—740,3
Fe_3O_4 (crist.)	—1117,1	146,2	—1014,2
H_2 (g.)	0	130,5	0
HBr (g.)	—36,3	198,6	—53,3
HCN (g.)	135,0	113,1	125,5
HCl (g.)	—92,3	186,8	—95,2
HF (g.)	—270,7	178,7	—272,8
HI (g.)	26,6	206,5	1,8
HN_3 (liq.)	294,0	328,0	238,8
H_2O (g.)	—241,8	188,7	—228,6
H_2O (liq.)	—285,8	70,1	—237,3
H_2S (g.)	—21,0	205,7	—33,8
KCl (crist.)	—435,9	82,6	—408,0
$KClO_3$ (crist.)	—391,2	143,0	—289,9
$MgCl_2$ (crist.)	—641,1	89,9	—591,6
Mg_3N_2 (crist.)	—461,1	87,9	—400,9
MgO (crist.)	—601,8	26,9	—569,6
N_2 (g.)	0	191,5	0
NH_3 (g.)	—46,2	192,6	—16,7
NH_4NO_2 (crist.)	—256	—	—
NH_4NO_3 (crist.)	—365,4	151	—183,8
N_2O (g.)	82,0	219,9	104,1
NO (g.)	90,3	210,6	86,6
N_2O_3 (g.)	83,3	307,0	140,5
NO_2 (g.)	33,5	240,2	51,5
N_2O_4 (g.)	9,6	303,8	98,4
N_2O_5 (crist.)	—42,7	178	114,1
NiO (crist.)	—239,7	38,0	—211,6
O_2 (g.)	0	205,0	0
OF_2 (g.)	25,1	247,0	42,5

Continuación

Sustancia	ΔH°_{298}, kJ/mol	S°_{298}, J/(mol·K)	ΔG°_{298}, kJ/mol
P_2O_3 (crist.)	—820	173,5	—
P_2O_5 (crist.)	—1492	114,5	—1348,8
PbO (crist.)	—219,3	66,1	—189,1
PbO_2 (crist.)	—276,6	74,9	—218,3
SO_2 (g.)	296,9	248,1	—300,2
SO_3 (g.)	—395,8	256,7	—371,2
$SiCl_4$ (liq.)	—687,8	239,7	—
SiH_4 (g.)	34,7	204,6	57,2
SiO_2 (cuarzo)	—910,9	41,8	—856,7
SnO (crist.)	—286,0	56,5	—256,9
SnO_2 (crist.)	—580,8	52,3	—519,3
Ti (crist.)	0	30,6	0
$TiCl_4$ (liq.)	—804,2	252,4	—737,4
TiO_2 (crist.)	—943,9	50,3	—888,6
WO_3 (crist.)	—842,7	75,9	—763,9
ZnO (crist.)	—350,6	43,6	—320,7

Tabla 6

Constantes de disociación de algunos electrólitos débiles en disoluciones acuosas, a 25 °C

Electrólito		K	$pK = -\log K$
Ácido nitrohídrico HN_3		$2{,}6\cdot10^{-5}$	4,59
Ácido nitroso HNO_2		$4\cdot10^{-4}$	3,40
Hidróxido de amonio NH_4OH		$1{,}8\cdot10^{-5}$	4,75
Ácido ortobórico H_3BO_3,	K_1	$5{,}8\cdot10^{-10}$	9,24
Ácido hipobromoso HOBr		$2{,}1\cdot10^{-9}$	8,68
Peróxido de hidrógeno H_2O_2,	K_1	$2{,}6\cdot10^{-12}$	11,58
Ácido silícico H_2SiO_3,	K_1	$2{,}2\cdot10^{-10}$	9,66
	K_2	$1{,}6\cdot10^{-12}$	11,80
Ácido fórmico HCOOH		$1{,}8\cdot10^{-4}$	3,74
Ácido selenioso H_2SeO_3,	K_1	$3{,}5\cdot10^{-3}$	2,46
	K_2	$5\cdot10^{-8}$	7,3
Seleniuro de hidrógeno H_2Se,	K_1	$1{,}7\cdot10^{-4}$	3,77
	K_2	$1\cdot10^{-11}$	11,0
Ácido sulfúrico H_2SO_4,	K_2	$1{,}2\cdot10^{-2}$	1,92
Ácido sulfuroso H_2SO_3,	K_1	$1{,}6\cdot10^{-2}$	1,80
	K_2	$6{,}3\cdot10^{-8}$	7,21
Sulfuro de hidrógeno H_2S	K_1	$6\cdot10^{-8}$	7,22
	K_2	$1\cdot10^{-14}$	14,0
Ácido teluroso H_2TeO_3,	K_1	$3\cdot10^{-3}$	2,5
	K_2	$2\cdot10^{-8}$	7,7

Electrólito		K	$pK = -\log K$
Telururo de hidrógeno H_2Te,	K_1	$1 \cdot 10^{-3}$	3,0
	K_2	$1 \cdot 10^{-11}$	11,0
Ácido carbónico H_2CO_3,	K_1	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_2	$4{,}7 \cdot 10^{-11}$	10,33
Ácido acético CH_3COOH		$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Ácido hipocloroso HOCl		$5{,}0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Ácido cloroacético $CH_2ClCOOH$		$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Ácido ortofosfórico H_3PO_4,	K_1	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	2,12
	K_2	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	7,20
	K_3	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Fluoruro de hidrógeno HF		$6{,}8 \cdot 10^{-4}$	3,18
Cianuro de hidrógeno HCN		$7{,}9 \cdot 10^{-10}$	9,10
Ácido oxálico $H_2C_2O_4$	K_1	$5{,}4 \cdot 10^{-2}$	1,27
	K_2	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$	4,27

Tabla 7

Coeficientes de actividad f de los iones para diferentes fuerzas iónicas de la disolución

Fuerza iónica de la disolución I	Carga del ion z			Fuerza iónica de la disolución I	Carga del ion z		
	±1	±2	±3		±1	±2	±3
0,001	0,98	0,78	0,73	0,1	0,81	0,44	0,16
0,002	0,97	0,74	0,66	0,2	0,80	0,41	0,14
0,005	0,95	0,66	0,55	0,3	0,81	0,42	0,14
0,01	0,92	0,60	0,47	0,4	0,82	0,45	0,17
0,02	0,90	0,53	0,37	0,5	0,84	0,50	0,21
0,05	0,84	0,50	0,21				

Tabla 8

Productos de solubilidad de algunos electrólitos poco solubles, a 25 °C

Electrólito	PS	Electrólito	PS
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	$BaSO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$
AgCl	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$	$CaCO_3$	$5 \cdot 10^{-9}$
Ag_2CrO_4	$4 \cdot 10^{-12}$	CaC_2O_4	$2 \cdot 10^{-9}$
AgI	$1{,}1 \cdot 10^{-16}$	CaF_2	$4 \cdot 10^{-11}$
Ag_2S	$6 \cdot 10^{-50}$	$CaSO_4$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
Ag_2SO_4	$2 \cdot 10^{-5}$	$Ca_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-29}$
$BaCO_3$	$5 \cdot 10^{-9}$	$Cd(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-14}$
$BaCrO_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-10}$	CdS	$7{,}9 \cdot 10^{-27}$

Continuación

Electrólito	PS	Electrólito	PS
$Cu(OH)_2$	$2{,}2\cdot10^{-20}$	$PbCl_2$	$2\cdot10^{-5}$
CuS	$6\cdot10^{-36}$	$PbCrO_4$	$1{,}8\cdot10^{-14}$
$Fe(OH)_3$	$1\cdot10^{-15}$	PbI_2	$8{,}0\cdot10^{-9}$
$Fe(OH)_2$	$3{,}8\cdot10^{-38}$	PbS	$1\cdot10^{-27}$
FeS	$5\cdot10^{-18}$	$PbSO_4$	$1{,}6\cdot10^{-8}$
HgS	$1{,}6\cdot10^{-52}$	$SrSO_4$	$3{,}2\cdot10^{-7}$
MnS	$2{,}5\cdot10^{-10}$	$Zn(OH)_2$	$1\cdot10^{-17}$
$PbBr_2$	$9{,}1\cdot10^{-6}$	ZnS	$1{,}6\cdot10^{-24}$

Tabla 9

Potenciales normales de electrodo φ° en disoluciones acuosas a 25 °

Elemento	Proceso electródico	φ°, V
Ag	$[Ag(CN)_2]^- + e^- = Ag + 2CN^-$	−0,29
	$Ag^+ + e^- = Ag$	0,80
Al	$AlO_2^- + 2H_2O + 3e^- = Al + 4OH^-$	−2,35
	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	−1,66
Au	$[Au(CN)_2]^- + e^- = Au + 2CN^-$	−0,61
	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1,50
	$Au^+ + e^- = Au$	1,69
Ba	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	−2,90
Bi	$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	0,21
Br	$Br_2\,(liq.) + 2e^- = 2Br^-$	1,07
	$HOBr + H^+ + 2e^- = Br^- + H_2O$	1,34
Ca	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	−2,87
Cd	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	−0,40
Cl	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1,36
	$HOCl + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	1,49
Co	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	−0,28
	$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	1,81
Cr	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	−0,74
	$CrO_2^- + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	−0,13
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
Cu	$[Cu(CN)_2]^- + e^- = Cu + 2CN^-$	−0,43
	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	0,15
	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,34
	$Cu^+ + e^- = Cu$	0,52
F	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	2,87
Fe	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	−0,44
	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	−0,04
	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$	0,36
	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,77
H	$H_2 + 2e^- = 2H^-$	−2,25
	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000

Elemento	Proceso electródico	φ°, V
Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	0,79
	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	0,85
	$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$	0,92
I	I_2 (cris.) $+ 2e^- = 2I^-$	0,54
	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I_2$ (cris.) $+ 6H_2O$	1,19
	$2HOI + 2H^+ + 2e^- = I_2$ (cris.) $+ 2H_2O$	1,45
K	$K^+ + e^- = K$	−2,92
Li	$Li^+ + e^- = Li$	−3,04
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	−2,36
Mn	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	0,56
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	0,60
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
Na	$Na^+ + e^- = Na$	−2,71
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	−0,25
O	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	0,40
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	0,68
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,23
O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,78
P	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O$	−0,28
Pb	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	−0,13
	$Pb^{4+} + 2e^- = Pb^{2+}$	1,69
Pt	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	1,19
S	$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	0,14
	$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	2,01
Se	$Se + 2H^+ + 2e^- = H_2Se$	−0,40
Sn	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	−0,14
	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	0,15
Te	$Te + 2H^+ + 2e^- = H_2Te$	−0,72
Zn	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- = Zn + 4OH^-$	−1,22
	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0,76

Tabla 10

Constantes de inestabilidad de algunos iones complejos en disoluciones acuosas, a 25 °C

Esquema de disociación del ion complejo	Constante de inestabilidad
$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$	$9{,}3 \cdot 10^{-8}$
$[Ag(NO_2)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2NO_2^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \rightleftarrows Ag^+ + 2S_2O_3^{2-}$	$1{,}1 \cdot 10^{-13}$
$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$	$1{,}1 \cdot 10^{-21}$
$[HgCl_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4Cl^-$	$8{,}5 \cdot 10^{-16}$
$[HgBr_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4Br^-$	$1{,}0 \cdot 10^{-21}$
$[HgI_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4I^-$	$1{,}5 \cdot 10^{-30}$
$[Hg(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4CN^-$	$4{,}0 \cdot 10^{-42}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4NH_3$	$7{,}6 \cdot 10^{-8}$
$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4CN^-$	$7{,}8 \cdot 10^{-18}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_3$	$2{,}1 \cdot 10^{-13}$
$[Cu(CN)_4]^{3-} \rightleftarrows Cu^+ + 4CN^-$	$5{,}0 \cdot 10^{-31}$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+} \rightleftarrows Ni^{2+} + 6NH_3$	$1{,}9 \cdot 10^{-9}$

Números	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Partes proporcionales								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	25	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12

Números	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Partes proporcionales								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7

Continuación de la tabla

Números	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Partes proporcionales								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8858	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5

Continuación de la tabla

Números	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Partes proporcionales								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	0222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9578	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9794	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

Respuestas a los problemas

1
1. 9,01 g/mol.
2. 127 g/mol.
3. 10 l.
4. 108 g/mol y 16 g/mol.
5. 137,4; Ba.
6. 15,0 g/mol; 24,9 g/mol.
7. 79,9 g/mol; 9,0 g/mol.
9. 56,0 g/mol; 3,36 l.
10. 24,2 g/mol; 16,2 g/mol.
11. 1,74 g.
12. 32,6 g/mol.
13. 1 : 2.
16. 49,0 g/mol;
17. 79,0 g/mol; 58,4 g/mol.
18. 11,2 l/mol.
19. a.
20. b.
21. a.
22. c.
23. c.
24. a.
25. c.
26. a.
27. b.
28. 746 ml.
29. 303,9 kPa.
30. 273 grados.
31. 4,8 l.
32. 82,3 kPa.
33. 839 ml.
34. 106,3 kPa.
35. 1,8 m^3.
36. 114 °C.
37. 444 ml.
38. 39,4 g/mol.
39. a; b.
40. b; c.
41. 100,8 kPa.
42. $p_{H_2} = 26,7$ kPa;
$p_{CH_4} = 80,0$ kPa.
43. 34,0% de NO, 66,0% de CO.
44. 100 kPa; 17,2% de CO_2, 47,3% de O_2, 35,5° de CH_4.
45. $p_{CH_4} = 36$ kPa,
$p_{H_2} = 42$ kPa,
$p_{CO} = 13,6$ kPa.
46. 6,8 l.
47. 20,0 g/mol.
48. 215 ml, 0,019 g.
49. 24,3.
50. b.
51. b.
52. b.
54. $1,06 \cdot 10^{-22}$ g.
56. $2,69 \cdot 10^{19}$
57. 1 l.
59. 1 : 16 : 2.
61. $8 \cdot 10^{18}$.
62. 0,168 g; 1,23 kg; 1,456 kg.
63. 43 l.
64. 33,6 l.
65. 44,6 moles.
66. 54,8 kPa (411 mm de Hg).
68. 8 l.
69. No cambiará.
70. 44% de O_2, 56% de H_2.
71. 58% de SO_3, 35,5% de O_2, 6,5% de SO_2.
72. No cambió; 60% de Cl_2, 30% de HCl, 10% de H_2.
74. 0,54 m^3.
75. N_2O.
76. a.
77. a.
78. b.
79. b.
80. 26,0 g/mol.
81. 64,0 g/mol.
82. 28 g/mol; $4,65 \cdot 10^{-23}$ g.
83. 47 g/mol; 1,62.
84. 28,0.
85. 34,0.
86. De uno.
87. De ocho.
88. 58 g/mol.
89. 58,0.
90. 820 l.
91. 9,94 g.
92. 125 kPa.
93. 1 kg.
94. c.
95. a.
96. b.
97. b.
98. b.
99. Na_2CO_3.
100. COH_4N_2.
101. V_2O_5.
102. $K_2Cr_2O_7$.
103. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

104. $C_4H_8O_2$.
105. $C_{10}H_8$.
106. C_6H_{14}.
107. $C_2H_4Br_2$.
108. C_2N_2.
109. B_2H_6.
110. a) 138,5 g; b) 350 g; c) 212 g.
112. 1315 kg.
113. Alcalina.
114. 28,7 g de AgCl.
115. 94,6%.
116. 0,08 moles de $Fe(OH)_3$; quedaron 0,12 moles de $FeCl_3$.
117. 33,6 l.
118. 0,28 m^3.
119. 292,5 g.
120. 2 moles de SO_2 y 11 moles de O_2.
121. 10,7 g de NH_4Cl, 0,6 g de NH_3.
122. 5,0 m^3.
123. 11,2 m^3.
124. 13,9 t.
125. 2,3 g.
126. 13,1 g.
127. 38 g.
128. 17,3% de Al.
129. 79,6%.
130. 1,36%.
131. 58,3 l.
132. 49,2% de Mg, 50,8% de Al.
133. 0,117 g.
134. b.
135. b.
136. a.
137. b.
138. a.
139. c.

2

165. a; b; d.
166. b; c.
167. a.
168. b; c.
169. c.
170. c.
171. c.
172. b.
173. b.
174. c; d.

3

175. 5; 7.
176. 32.
177. a) $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$; b) $4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s$; c) $4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s$.
178. a) Ag; b) Ga.
179. 4*d*.
180. Ce; Yb.
181. 6*s*; 6*p*.
182. a) 5; b) 2; c) 0.
185. a) 1; b) 2; c) 3; d) 6; e) 0; f) 7.
188. a) 52; b) 24.
189. Fe.
191. IV y V.
201. d.
202. a2.
203. c.
204. a2.
205. b, puesto que a1, a3, c3, d2.
206. Cr.
207. $^{31}_{15}P$.
208. Ta.
209. 35,49.
210. 24,32.
211. 1 : 1,78.
212. 25 mg.
213. 1,56%.
214. 18 g.
220. $^{206}_{82}Pb$.
222. b.
223. b; c; d.
224. c.
225. c.
226. c.
227. a2.

4

248. b2.
249. a3,5
250. b2.
251. b2.
252. b; c; d.
253. d.
254. $6{,}03 \cdot 10^{-11}$ m.
255. $6{,}41 \cdot 10^{-30}$ C·m = 1,92 D.
256. 0,038 y 0,020 nm.
265. b2.
266. b2.
267. a3.
275. d.
276. a2.
277. a2.
278. b3.

5

283. $\Delta H° = -100{,}3$ kJ/mol.
284. 60,5 kJ.
285. 5,3 kJ/mol.
286. −4137,5 kJ/mol.
287. −238,6 kJ/mol.
288. −162,1 kJ/mol.
289. 296,5 l.
290. 1312 kJ.

291. Durante la combustión de C_2H_2 5,2 veces mayor.
292. −598,7 kJ.
293. 52,4 kJ/mol.
294. a) 96,8 kJ; b) 490,7 kJ; c) −26,8 kJ.
295. 0,086 g.
296. −1113 kJ/mol.
297. 23,0 kJ.
298. a) −1423 kJ.
b) −3301 kJ.
399. a) −443,2 kJ;
b) −365,6 kJ.
300. a) −69,2 kJ;
b) −2803 kJ.
306. $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$; con el crecimiento de la temperatura ΔG aumenta.
308. a) 22,5 kJ;
b) −59,2 kJ;
c) −3285 kJ.
310. (b) y (c).
311. 129,1 kJ; 50,7 kJ; −114,0 kJ; cerca de 1080 K.
312. a) 47,1 kJ; b) 107,2 kJ; c) −13,0 kJ.
313. Todos, excepto CaO.
314. NiO, SnO_2.
315. b.
316. c.
318. b; c; d.
319. a.
320. b.
321. a.
322. b.
323. a.
324. a.
325. 0,1 l/(mol·min).
326. Crecerá 2 veces.
327. 16 veces.
328. a) No; b) sí.
329. $[A]_0 = 0{,}042$ mol/l; $[B]_0 = 0{,}014$ mol/l.
330. 12 veces.
331. $v_1 = 3 \cdot 10^{-5}$; $v_2 = 7{,}2 \cdot 10^{-4}$.
332. a) Crecerá 27 veces;
b) crecerá 27 veces;
c) crecerá 9 veces.
333. $v_2/v_1 = 4{,}77$.
334. 2,5.
335. 8 veces.
336. a) 9,8 s; b) 162 h 46 min.
340. 5 veces.
341. 49,9 kJ/mol.
342. 80,3 kJ/mol.
343. 1,14 veces.
350. 75 kPa.
351. a) 83,3%; b) 9 : 1.
352. a) $[N_2]_0 = 5$ mol/l; $[H_2]_0 = 15$ mol/l;
b) a la izquierda;
c) a la derecha.
353. $[CO] = 0{,}04$ mol/l; $[CO_2] = 0{,}02$ mol/l.
354. $[H_2]_0 = 0{,}07$ mol/l; $[I_2]_0 = 0{,}05$ mol/l.
355. 0,192; $[NO_2]_0 = 0{,}03$ mol/l.
356. 49,6% de H_2, 29,6% de Br_2, 20,8% HBr.
357. 62,5%.
358. $[A]_0 = 0{,}22$ mol/l; $[B]_0 = 0{,}07$ mol/l.
359. 0,16.
360. $[AB]_0 = 0{,}03$ mol/l; 66,7%.
361. 50%; 83,3%, 90,9%.
366. A la izquierda; $\Delta H° < 0$.
367. a) $1{,}1 \cdot 10^3$; 0,91;
b) $7{,}5 \cdot 10^{-22}$; 1,4;
c) $7{,}4 \cdot 10^5$; $3{,}0 \cdot 10^{-5}$.
368. 319 K.
369. 885 K.
370. $K = 25{,}4$; $[A] = [B] = 0{,}22$ mol/l; $[AB] = 0{,}78$ mol/l.
373. b.
374. a; d.
375. b; d.
376. b.
377. b.
378. a.
379. a.
380. b.
381. b.
382. b; d.
383. b; d.
384. a.
385. c; d.
386. a; d.
387. b.
388. a.
389. b; d.
390. b.
391. 12,5%.
392. 430 g.
393. 1,83 g/ml.
394. 66,7%.
395. 28,5%.
396. 150 g.
397. 1107 g.
398. 5 kg.
399. 33,6%.
400. 8,6%.
401. 342 ml.

402. 12%.
403. 2,49 l.
404. 20%.
405. 28,7 moles.
406. 3,90 kg.
407. 1,88 moles.
408. 6,4%.
409. 175 g.
410. 234,6 g.
411. 850 g.
412. 6,9 l.
413. 57,1 g.
414. 5,1 g.
415. 6,63 g.
416. 1 l.
417. 0,25 N.
418. 11,7 mol/l.
419. 0,333 l; 2 l.
420. 53,3%; 6,22 mol/kg.
421. 6,9 ml.
422. 75 ml.
423. 187,5 ml.
424. 10,4 ml.
425. 7,94 mol/l; 10,6 mol/kg.
426. 28,3%.
427. 0,905; 0,095.
428. a) 40,0%; b) 9,95 mol/l; c) 11,9 mol/kg; d) 0,176; 0,824.
429. a) 3,38 N; b) 1,69 mol/l; c) 1,80 mol/kg.
430. a) 93,2 g/l; b) 0,27 mol/l; c) 0,29 mol/kg.
431. 114 g.
432. 125 ml.
433. 1,90 l.
434. 62,5 ml.
435. 163,5 ml.
436. 7,52 N; 30,2%.
437. 11,8 N.
438. 183 ml.
439. 1 : 3,75.
440. 0,25 l.
441. 10 g.
442. 10 g.
443. 0,3 N; 24 ml.
444. 45 g/mol.
445. 40 g/mol.
446. 594 ml; 891 ml.
447. 10 N.
448. 50 g.
449. 10,8 g.
450. No.
451. 48,5 g.
452. 8,55 l.
453. 33,2%.
454. 760 kPa.
455. 35% de O_2.
456. 90% (en vol.) de N_2O, 10% (en vol.) de NO.
457. 483 kPa.
458. —42,2 kJ/mol.
459. —75,6 kJ/mol.
460. En 8,9 K.
461. —77,7 kJ/mol.
462. En 8,1 K.
463. 1,24 MPa.
464. 311 kPa.
465. 9,0 g.
466. 309,6 kPa.
467. 1,14 MPa.
468. $4{,}95 \cdot 10^4$.
469. 426 kPa.
470. 92.
471. 0,001 mol.
472. 4,1 kPa.
473. 24,8 kPa.
474. 98 kPa.
475. En 54 Pa.
476. 55,7 g.
477. En 0,26 grad.
478. 101 °C.
479. —27 °C.
480. a) 18,4 g; b) 65,8 g.
481. 2 : 1.
482. Cerca de —8 °C.
483. 32.
484. 145.
485. De 8.
486. $C_4H_8O_4$.
487. 32; 13,4 MPa.
488. a) 311,7 kPa; b) —0,25 °C; c) 100,7 °C; d) 2,33 kPa.
489. 2 mol/kg; 40,6 %; —3,72 °C.
490. a; c.
491. c.
492. b.
493. b.
494. a.
495. c.
496. b.
497. c.
498. a.
499. a.
500. b.
501. a.
502. 7
0,24 mol de Na_2SO_4,
0,02 mol de NaCl,
0,64 mol de KCl.
503. 0,055.
504. $5 \cdot 10^{-4}$.
505. $K = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$; pK = 3,75.
506. $4{,}5 \cdot 10^{-7}$.

507. 0,01 mol/l.
508. 2,3 mol/l.
509. 900 ml.
510. $6 \cdot 10^{-3}$ mol/l.
511. 0,014 mol/l.
512. $[H^+] = [HSe^-] = 2{,}9 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $[Se^{2-}] = 10^{-11}$ mol/l.
513. 167 veces.
514. $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ mol/l.
515. Para la tercera etapa.
516. 1,86.
517. 0,7.
518. 0,9.
519. 0,75.
520. 0,75.
521. 0,04.
522. 434 kPa.
523. a.
524. b.
525. c.
526. c.
527. c.
528. a.
529. $a_{K^+} = 0{,}0164$ mol/l; $a_{SO_4^{2-}} = 0{,}0045$ mol/l.
530. $a_{Na^+} = 7{,}8 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $a_{Cl^-} = 1{,}9 \cdot 10^{-3}$ mol/l.
531. 0,95.
532. $I = 0{,}06$; $a_{Ca^{2+}} = 6{,}4 \times 10^{-3}$ mol/l; $a_{Cl^-} = a_{NO_3^-} = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol/l.
533. $I = 0{,}0144$; $a_{Ba^{2+}} = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $a_{Cl^-} = 8{,}4 \cdot 10^{-3}$ mol/l.
534. $a_{H^+} = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol/l.
535. $f_{Cl^-} = 0{,}99$; $f_{SO_4^{2-}} = 0{,}95$; $f_{PO_4^{3-}} = 0{,}90$; $f_{[Fe(CN)_6]^{4-}} = 0{,}83$.
536. a) 10^{-10} mol/l; b) $3{,}12 \cdot 10^{-9}$ mol/l; c) $1{,}35 \cdot 10^{-4}$ mol/l.
537. a) 10^{-11} mol/l; b) $1{,}54 \cdot 10^{-7}$ mol/l; c) $7{,}14 \cdot 10^{-3}$ mol/l.
538. a) 6,70; b) 2,09; c) 9,57.
539. a) 10,66; b) 8,70; c) 5,97.
540. 3,38.
541. 11,40.
542. 1,5 veces.
543. $[H^+] = 6{,}3 \cdot 10^{-7}$ mol/l; $[OH^-] = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$ mol/l.
544. a) 10,78; b) 5,05; c) 2,52; d) 3,38.
545. $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ mol/l.
546. $a_{OH^-} = 0{,}16$ mol/l; $pa_{OH^-} = 0{,}80$.
547. 2,35.
548. $[H^+] = 6{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $[OH^-] = 1{,}7 \cdot 10^{-12}$ mol/l; pOH = 11,78.
549. 0,82.
550. 4,75.
551. a) Aumentará en 0,3; b) aumentará en 0,15; c) no cambiará.
552. b; c.
553. a.
554. b.
555. c.
556. c.
557. c.
558. b.
559. $4{,}8 \cdot 10^{-9}$.
560. $9{,}2 \cdot 10^{-6}$.
561. $4 \cdot 10^{-13}$.
562. $8 \cdot 10^{-9}$.
563. $7{,}1 \cdot 10^{-4}$ g.
564. $8{,}36 \cdot 10^{-5}$ g.
565. 408 l.
566. $1{,}6 \cdot 10^{11}$ l.
567. 32 500 veces.
568. Sí.
569. Sí.
570. Sí.
571. 2230 veces.
572. a) $2{,}15 \cdot 10^{-4}$ mol/l; b) $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ mol/l; 15,4 veces.
573. 72 veces.
574. a.
575. b.
576. a.
577. c.
578. a.
579. a.
588. $K_h = 1{,}5 \cdot 10^{-11}$; $h = 3{,}9 \cdot 10^{-6}$; pH = 7,59.
589. $K_h = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$; $h = 2{,}4 \cdot 10^{-4}$; pH = 5,63.
590. 11,66.
591. En la disolución 0,1 M $h = 1{,}12 \cdot 10^{-3}$ y pH = 11,05; en la disolución 0,001 M $h = 0{,}107$ y pH = 10,03.
592. 9,15 (25 °C); 9,65 (60 °C).
593. 10^{-7}.
595. Anaranjada.

599. b.
600. a.
601. a.
602. b; c.
603. a; d.
604. c.
605. c.
606. a2.
607. b; d; f; g.
8
615. b; c; e.
616. a; d; e.
617. a;
618. a: b; d.
641. a) 49,03 g/mol;
b) 49,03 g/mol;
c) 12,26 g/mol.
642. 94,8 g/mol; 6,2 g/mol;
1) 17,0 g/mol.
643. a) 1/3 mol; 46,2 g/mol;
b) 1,7 mol; 19,8 g/mol;
c) 1/8 mol; 17,3 g/mol.
644. a) 6; b) 5.
645. 0,134 g.
646. 0,126 g.
647. 0,76 g de I_2; 0,134 l de NO.
648. 246 ml.
649. 16,3 g.
651. a) De Mg a Pb; b) de Pb a Cu; c) de Cu a Ag.
652. 0,80 V.
653. —0,126 V.
654. —2,39 V; —2,42 V; —2,45 V.
655. —0,41 V; —0,21 V; —0,63 V.
656. 0,01 mol/l.
657. —0,28 V.
659. Se puede.
660. 0,1 mol/l.
662. 0,71 V.
663. 7,6.
664. 0,044.
666. a.
667. d.
668. c.
669. a.
670. b; c.
671. b.
672. a, b, c, en la directa.
673. b; c; d.
674. a) No se puede; b) se puede.
675. a) $2 \cdot 10^{27}$; b) 2,2.
676. Se puede, $K = 10^{25}$.
677. a) No se puede, $K = 6{,}0 \cdot 10^{-16}$;
b) se puede, $K = 2{,}2$.
678. b.
679. a; e.
680. a.
681. a; b; d.
682. c.
683. c.
684. c.
685. a.
692. Ag, Cu, Ni.
693. Ag, Bi, Pb, Fe.
698. 1,60 g.
699. 12 g.
700. 53,6 h.
701. $4 \cdot 10^9$ C.
702. 627 ml.
703. 1,25 l.
704. a) $1{,}93 \cdot 10^5$ C; b) $2{,}41 \cdot 10^4$ C.
705. 6,19 h.
706. 23,7 g.
707. 48,8 g/mol.
708. 56,2 g/mol.
709. 114,8.
710. a.
711. c.
712. b.
713. a.
714. b.
715. d.
9
719. 40 ml.
730. $9{,}3 \cdot 10^{-9}$ mol/l.
731. $7{,}8 \cdot 10^{-15}$ mol/l.
732. $5{,}9 \cdot 10^{-11}$ g.
733. a) No; b) sí.
734. Más que 1,0 mol.
735. $[Ag^+] = 7{,}4 \cdot 10^{-9}$ mol/l; no más que 1,4 g de NaCl.
736. a.
737. a.
738. c.
740. a) Paramagnético;
b) diamagnético.
742. 349 kJ · mol^{-1}; 326 kJ · mol^{-1}.
743. Anaranjada; 472 nm.
744. Incolora; 376 nm.
746. d^2sp^3.
747. sp^3.
748. d^2sp^3.
749. Tetraedro; paramagnético.
750. Tetraedro.
751. Cuadrado plano.
752. d^2sp^3.
753. a.
754. a3; c3; e3; f3.
755. a3; c3; d2; e2.
756. b2.
10
763. 46,2 g.
764. 750 g.

765. 61,1 g.
766. Mg_3Sb_2.
767. $MgCu_2$ y MgCu.
768. 617,3 g.
f1
795. 470 kg de CaH_2; 1460 kg de Zn y 2190 kg de H_2SO_4.
801. 2,02%.
804. a1; e1.
805. b3.
806. b2.
807. b.
815. 0,12 mol/l.
827. 61,2 g.
832. d.
833. a1; c1; e1,3; f4.
839. 1000 ml de O_3; 6,44 kJ.
858. 9,1.
862. 13,44 l.
864. 2,08 g de $NaHCO_3$.
868. 48,92 g; 24,46 g.
869. 133,6 g y 66,86 g; para la oxidación en ambos casos se consume igual cantidad de ácido.
872. a; c.
873. c.
874. c1; d3; e1; h2; i1.
875. a2,3; d1; e1.
876. c2,3.
877. c2; d3; e1; f2; h2; i1.
883. 197 g y 152 g.
885. 7,2 t.
887. 67,2 l.
893. pH = 8,79; h = $6{,}2 \cdot 10^{-5}$.
913. De 4 y de 2.
914. $5{,}4 \cdot 10^5$ kJ.
934. a; b.
935. c4.
936. a3.
937. b3; b4.
938. a2.
939. a3; b2; d2; e1; f2.
940. a; c.
941. a.
942. a2.
948. 215 l.
950. 11,16.
954. a) 28 l; b) 56 l.
959. 5,6 t; 2240 m^3.
966. a2.
967. b; c.
976. 5,75%.
977. 23,6% de KCl; 76,4 % de NaCl.
979. 4,47 kJ.
980. 375 ml.
981. 27,8 kJ.
995. 49,9%.
996. 28,77% de Cu, 3,98 de Sn, 67,25% de Zn.
997. a; b.
998. c.
999. a1; b1; c2.
1000. c.
1001. b; c.
1002. b.
1003. d.
1013. —744,8 kJ.
1015. 1164 kJ.
1017. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.
1018. 12,5%.
1023. 40,2% de $ZnCO_3$; 59,8% de ZnO.
1024. 2950 kJ.
1030. 106 g.
1031. 5 mequiv/l.
1032. 2 mequiv/l.
1033. 144,7 mg.
1034. 1,22 g.
1035. 8,52 mequiv/l.
1036. 0,28 mequiv/l.
1038. a; d; f.
1039. b; c; d.
1040. b.
1041. a.
1042. a.
1043. c.
1051. 5,49 g.
1054. En 16,2 mg.
1060. $6{,}26 \cdot 10^{-5}$ mol/l.
1063. a2.
1064. a; c; d.
1065. c; d.
1066. a.
1067. a; c; d.
1089. 294,7 g.
1093. 67,2 l.
1096. 2,63 g; 1,58 g.
1104. c.
1105. c.
1106. b; c.
1107. c.
1108. a.
1111. 29,8%.
1118. $\Delta H^\circ = 39{,}7$ kJ.
1127. 0,5173 mol/l.
1134. c1.
1135. c.
1136. c; d.
1137. a2.
1138. a.
1139. b3.